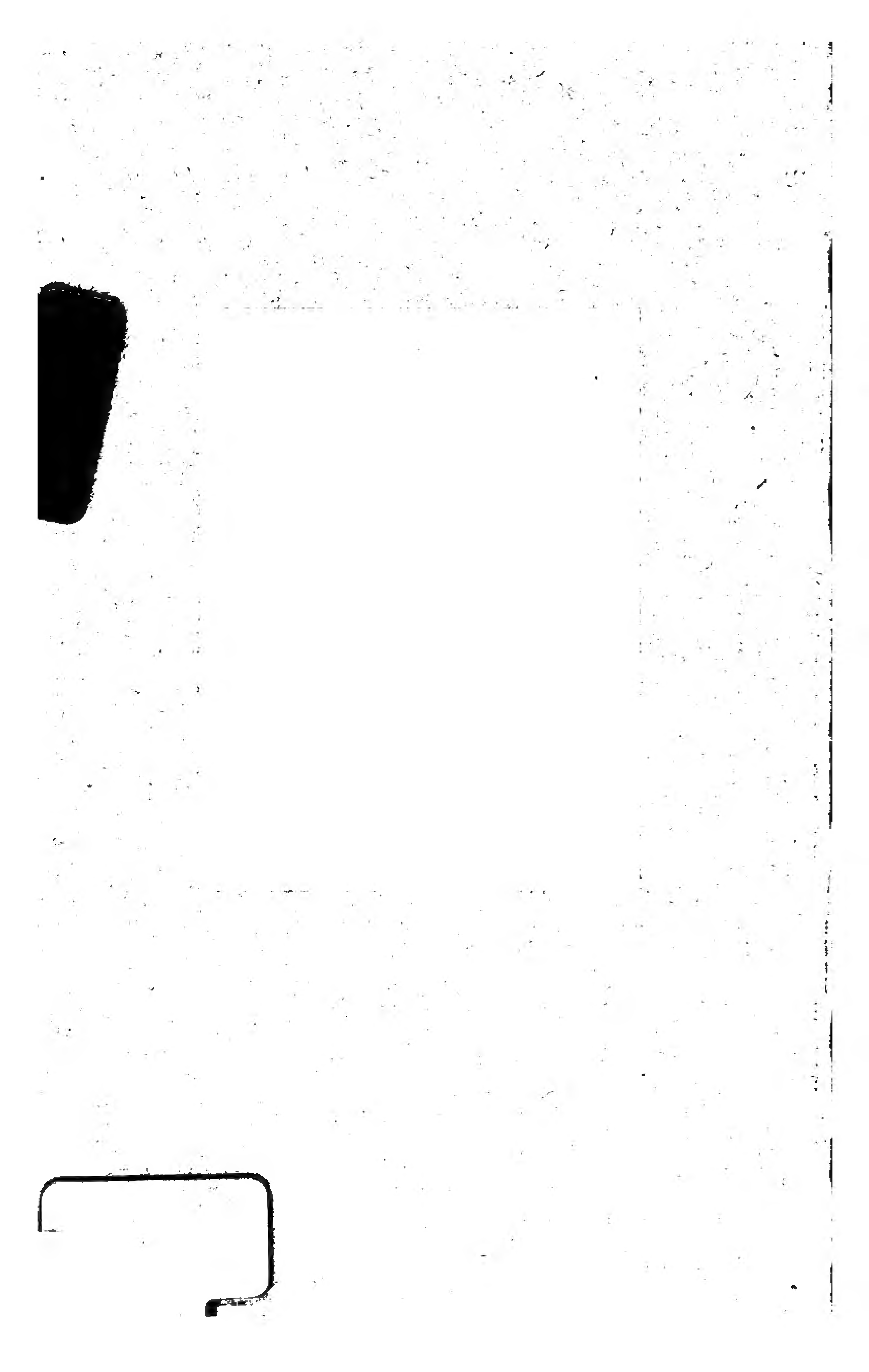


ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SEPTIÈME SÉRIE.

1898.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE. — TOME XV.

PARIS,
MASSON ET CIE, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES GAZ;

PAR M. A. LEDUC.

EXPOSÉ GÉNÉRAL ET HISTORIQUE.

Afin de mieux faire comprendre l'enchaînement de mes expériences sur les gaz, poursuivies depuis sept ans, je crois utile d'indiquer, avant d'entrer dans les développements, les diverses phases de mon travail, les divers points de vue auxquels je me suis placé successivement, et les résultats acquis.

1. Mes recherches sur ce sujet ont leur origine dans une remarque relative à la composition de l'air atmosphérique : les nombres de Dumas et Boussingault, qui étaient classiques à cette époque (voir *Comptes rendus* du 4 août 1890), étaient en désaccord avec les densités non moins classiques de l'oxygène et de l'azote d'après Regnault.

J'ai levé cette difficulté en déterminant ces densités par la méthode de Regnault perfectionnée, et la composition de l'air par une méthode en poids entièrement nouvelle.

2. Mon attention se porta alors sur les volumes moléculaires, auxquels je songeai à appliquer la notion d'*états correspondants*. Je me demandai ce qu'il fallait penser du principe d'Avogadro et de la loi des volumes de Gay-Lussac : ce n'est que tout récemment que j'ai pu apporter

à cette question une réponse ferme ([1]), bien que je l'eusse indiquée déjà sous toutes réserves il y a quatre ans.

Je commençai par déterminer à nouveau, et par deux méthodes différentes, le rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène, puis un certain nombre de densités de gaz purs.

3. Il me sembla en particulier que l'azote et l'oxyde de carbone, tous deux très difficiles à liquéfier, ayant à peu près la même température critique et très sensiblement la même pression critique, devaient avoir à 0° et 76^{cm}, par exemple, des volumes moléculaires presque identiques.

Or, en partant de mes densités de l'azote atmosphérique (0,9720) et de l'oxyde de carbone (0,9670), et du poids atomique de l'azote d'après Stas (14,044 avec O = 16), le rapport de ces volumes était 1,0022. Je cherchais à expliquer cette anomalie lorsque je fus devancé par Lord Rayleigh et M. Ramsay, qui venaient de découvrir l'argon. Toutefois cette découverte ne faisait que déplacer la difficulté. Je trouvai en effet pour la densité de l'azote chimique 0,9671, de sorte que le précédent rapport devenait 0,9972. J'en conclus l'inexactitude du poids atomique de l'azote et je fus conduit à adopter le nombre 14,005, qui se trouve suffisamment justifié par l'ensemble de mes résultats. J'ai montré d'ailleurs ([1]) que ce nombre s'accorde avec l'ensemble des expériences de Stas, si l'on tient compte d'une cause d'erreur signalée autrefois par Dumas.

Il me parut alors que les volumes moléculaires des gaz, rapportés à un gaz fictif supposé parfait (c'est-à-dire suivant la loi de Mariotte et n'ayant qu'un seul coefficient de dilatation, indépendant de la température et de la pres-

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CXXIV, p. 285.

([2]) *Comptes rendus,* t. CXXV, p. 299, et ci-après, p. 55.

sion), devaient être égaux dans des conditions correspondantes.

4. La démonstration exigeait la connaissance préalable de la compressibilité et de la dilatation des gaz dans certaines limites. Or les données actuellement existantes étaient insuffisantes et généralement discordantes.

5. J'étudiai donc la compressibilité de quelques gaz au voisinage de 0°, entre 1 et 2 atmosphères environ.

Plus récemment j'ai repris, en collaboration avec M. Sacerdote, cette même étude au voisinage de 16°, afin de pouvoir y apporter plus de précision, et nous l'avons étendue à dix-neuf gaz. Nous avons pu constater, grâce à un théorème que j'avais précédemment établi, que la plupart d'entre eux satisfont à la loi ci-dessus; toutefois il y a lieu de former au moins trois groupes, dont l'un, de beaucoup le plus nombreux et le mieux étudié, a été désigné sous le nom de *groupe normal.*

6. Au lieu de me livrer à la détermination expérimentale longue et pénible des coefficients de dilatation des divers gaz, dans des conditions variées, j'ai calculé, au moyen des précédents résultats et en m'appuyant sur la loi nouvelle, ceux de ces coefficients qui avaient été déterminés expérimentalement par Regnault, par M. P. Chappuis ou par moi-même; l'accord a été aussi parfait qu'on pouvait l'espérer, ce qui suffit à *mettre cette loi hors de doute.*

7. Cela fait, j'ai, par une nouvelle application du principe des états correspondants, calculé la compressibilité des gaz à toute température et aux pressions moyennes. De nouvelles vérifications sont venues s'ajouter aux précédentes.

8. Par un procédé analogue, j'ai établi une formule qui permet de calculer les densités des gaz à toute température et aux pressions moyennes. J'ai calculé, en particulier, les

densités normales des gaz dont on connaît les pressions critiques. Nouvelles vérifications.

9. Le calcul des densités permet d'aborder certains problèmes relatifs aux vapeurs saturées, à la dissociation et à la polymérisation des gaz ou vapeurs. J'ai discuté, par exemple, les résultats relatifs au chlore, au peroxyde d'azote, à l'acide acétique, à l'éther, etc.

10. Possédant une expression du volume moléculaire des gaz dans des conditions données, j'en ai déduit diverses formules permettant de calculer les coefficients de dilatation vrais et moyens, à pression constante et à volume constant, à des températures quelconques et sous des pressions moyennes. On passe aisément de là aux formules de dilatation.

J'ai calculé, entre autres, le coefficient moyen de pression de l'anhydride carbonique entre 0° et 100°, la pression initiale étant 1^m de mercure, et j'ai trouvé un nombre sensiblement identique à celui de M. P. Chappuis (3728 au lieu de $3724 \cdot 10^{-6}$), mais notablement supérieur à celui de Regnault ($3701 \cdot 10^{-6}$). On voit, par ce seul exemple, que ma méthode comporte plus de précision que la détermination directe, à moins que l'on ne dispose de ressources analogues à celles du Bureau international des Poids et Mesures.

11. Entre temps, j'ai calculé les températures auxquelles les divers gaz suivent la loi de Mariotte. Je me suis trouvé d'accord avec M. Amagat pour les deux gaz qu'il a étudiés (Az et CO^2).

12. Dès le début, j'avais été amené à modifier l'énoncé de la loi du mélange des gaz.

J'ai établi récemment, par deux séries d'expériences, que l'énoncé classique ([1]) ne convient jamais, et j'ai in-

([1]) *La pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions qu'aurait chacun des gaz, s'il occupait seul le volume total*

diqué les conditions dans lesquelles celui que j'ai proposé s'applique exactement.

I. — COMPOSITION DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

1. La composition de l'air et les densités de l'azote et de l'oxygène.

Soient x le volume d'oxygène contenu dans 100 volumes d'air (même température et même pression) privé de vapeur d'eau, d'acide carbonique, etc., d la densité normale de l'oxygène par rapport à l'air, et d' celle du gaz que l'on appelle maintenant *azote atmosphérique*. Contrairement à l'énoncé classique de la *loi du mélange des gaz*, j'admets que le volume de l'azote, mesuré dans les mêmes conditions, est $(100 - x)$.

On peut alors écrire l'équation

$$dx + (100 - x)\,d' = 100. \qquad (1)$$

Si l'on remplace d et d' par les densités de Regnault (1,10563 et 0,97137), on obtient

$$x = 21,324$$

et par suite

$$dx = 23,58,$$

résultat très différent de celui de Dumas et Boussingault (23,0).

Je pensai tout d'abord que le désaccord devait provenir

à la même température. Cet énoncé, dû à Dalton, que l'on donne souvent comme résultant de l'expérience de Berthollet, est en opposition avec celle-ci. On verra, par exemple, que les anhydrides carbonique et sulfureux à 0° et 76cm, admis à se diffuser l'un dans l'autre, à volumes égaux, acquerraient, d'après cette loi, une pression de 76cm,57.

principalement d'une erreur sur la densité de l'azote, parce qu'une petite différence sur celle-ci modifiait notablement la composition calculée. Nous verrons qu'en effet la densité de l'azote atmosphérique est 0,97203. Mais l'accord n'était pas suffisant. Il ne l'est pas encore si l'on remplace la densité de l'oxygène par le nombre trouvé plus loin (1,10523).

L'équation (1) donne en effet avec mes deux densités

$$x = 20,998 \quad \text{et} \quad dx = 23,208.$$

Je tiens à faire remarquer dès le début que je ne me fais aucune illusion sur la valeur de la dernière décimale dans les divers nombres que je viens d'écrire. Aussi je n'hésite pas à dire que l'air traité par la potasse et les desséchants contient, soit 21 centièmes de son volume (à 0°), soit 232 *millièmes de son poids d'oxygène.*

C'est exactement ce que j'ai trouvé comme moyenne d'un grand nombre de déterminations faites sur l'air de Paris par une méthode que je décrirai tout à l'heure.

Mais voyons d'abord la modification à introduire dans ce qui précède par suite de la découverte de l'argon.

Évidemment, les nombres relatifs à l'oxygène restent intacts. Mais l'*azote atmosphérique* se trouve partagé en *azote* pur (ou chimique) et *argon.*

La densité de l'azote atmosphérique étant 0,9710, celle de l'azote chimique est 0,9671. Soient y la proportion en volumes de l'argon dans l'azote atmosphérique et z sa densité par rapport à l'air. On a

$$(2) \qquad y \times z + (1 - y) \times 0,9671 = 0,9720.$$

D'après M. Schlœsing fils [1]

$$y = 0,0119.$$

---

[1] *Comptes rendus* du 2 novembre 1896. — Les nombres expérimentaux de M. Schlœsing varient entre 0,011864 et 0,011823; mais il

On en déduit

$$z = 1,378;$$

soit, pour la densité par rapport à l'hydrogène, 19,82.

D'autre part, selon Lord Rayleigh et M. Ramsay, cette dernière densité serait 19,94 (1,385 par rapport à l'eau), ou tout au moins 19,90 [1].

Remplaçant z par 1,385 dans l'équation (2), on obtient

$$y' = 0,0117.$$

D'ailleurs, il résulte de mes expériences postérieures que l'on doit, en général, attribuer à chaque gaz constituant un mélange une densité inférieure à celle qu'il aurait sous la pression totale, l'écart étant d'autant plus grand que le gaz considéré est plus dilué. Il est donc possible d'attribuer à l'argon, dans l'azote atmosphérique, la

---

est amené à leur faire subir une correction de 0,7 pour 100. Il fait remarquer que l'argon semble uniformément réparti dans l'atmosphère. C'est ce qui ressortait déjà de la constance de la densité de l'azote atmosphérique.

(1) A l'occasion de ma Note à l'Académie des Sciences du 16 novembre 1896, M. Ramsay me fit l'honneur de me communiquer quelques remarques sur la densité de l'argon et appela mon attention sur un travail de M. Kellas, un de ses assistants (*Proceedings of the R. S.*, t. LIX, p. 66), d'où il résulterait que $y = 0,01186$. Dans cette Note, l'auteur insiste sur ce que « le poids d'un litre d'azote pur étant 1gr,2511 et celui d'un litre d'argon **1gr,7818**, on en déduit, pour le poids du litre d'azote atmosphérique, 1gr,2574, nombre presque identique à celui trouvé par Lord Rayleigh, 1,2572 ».

Or, si l'on divise 1,7818 par 0,0899, qui est le poids du litre d'hydrogène adopté par le même auteur, on obtient 19,82, c'est-à-dire précisément le nombre qui résulte de mes déterminations et de celle de M. Schlœsing, et non 19,94. La coïncidence que fait ressortir M. Kellas est donc due à une erreur matérielle.

Si, au contraire, on calcule au moyen des nombres 0,01186, 1,2511 et 1,2572 la densité de l'argon par rapport à l'hydrogène, on trouve 19,64. Ce résultat n'a pas besoin de commentaires.

Je discuterai plus loin les densités obtenues par Lord Rayleigh, qui ont été déterminées avec de très grands soins.

densité 19,82, par exemple, au lieu de 19,94, qui serait la densité normale du gaz pur.

Cela revient à dire que le mélange de deux ou plusieurs gaz, à pression et température constantes, a lieu avec augmentation de volume.

J'ai été conduit ainsi à admettre que 10000 volumes d'azote atmosphérique sont formés de 9880 d'azote pur et de 119 d'argon.

D'après cela, la composition de l'air atmosphérique serait exprimée de la manière suivante, en millièmes :

	Oxygène.	Azote.	Argon.
En volumes	210	780,5	9,4
En poids	232	755	13

2. Critique des anciennes méthodes.

Parmi les anciennes méthodes, celle de Dumas et Boussingault, d'une part, et celle de Regnault et Reiset, d'autre part, sont seules susceptibles de donner des résultats d'une exactitude et d'une précision relatives. Je m'y arrêterai d'abord un instant.

Méthode de Dumas et Boussingault.

La première, appliquée par ses auteurs, a donné, pour le poids d'oxygène contenu dans 100^{gr} d'air privé de vapeur d'eau, d'acide carbonique, etc., des nombres compris entre 22,9 et 23,1 (moyenne 23,0).

Dans les circonstances où ont été faites ces expériences, la proportion de l'oxygène a dû varier fort peu. Le degré de précision apparente de cette méthode est donc le millième. Quant à l'exactitude, on voit, par ce qui précède, que les expériences de Dumas et Boussingault comportaient une erreur systématique moyenne de 2 mil-

lièmes. La cause en sera étudiée à propos de la densité de l'azote : l'air, en passant sur le cuivre préalablement oxydé, puis réduit par l'hydrogène, perdait bien son oxygène, mais une petite quantité d'hydrogène combinée au cuivre était entraînée avec l'azote, soit à l'état libre, soit (ce qui est plus grave) à l'état de vapeur d'eau. De là un poids trop fort pour l'azote et un poids trop faible pour l'oxygène.

Pour éviter cette erreur, il faudrait oxyder le cuivre sur une longueur de plusieurs centimètres près de la sortie, et souder au tube à cuivre un petit tube en U chargé d'anhydride phosphorique : tout l'hydrogène déplacé passerait à l'état d'eau qui serait recueillie dans ce tube.

La précision pourrait être considérablement augmentée en formant un appareil analogue à celui de Dumas et Boussingault au moyen des diverses pièces de celui qui m'a servi à déterminer la composition de l'eau et de mon ballon à densités. Mais la méthode, d'une application très pénible, exigerait les soins les plus minutieux pour atteindre le *dix-millième*.

Méthode de Regnault et Reiset.

Le grand perfectionnement apporté par Regnault à la méthode eudiométrique consiste à remplacer les mesures de volumes proprement dites par un simple repérage. Mais il ne faut pas croire que l'on élimine ainsi toutes les erreurs inhérentes aux méthodes volumétriques : il est difficile de connaître exactement la *hauteur moyenne* d'un ménisque de mercure, et l'on ne serait à l'abri de toute erreur de ce chef que si le ménisque avait toujours la même flèche dans un tube donné. J'ai montré comment on peut atténuer cette erreur en étudiant au préalable la déformation du ménisque dans un tube d'un certain dia-

mètre; j'y reviendrai à propos du calibrage d'un tube dans l'étude de la compressibilité des gaz, et je montrerai que c'est dans la détermination incorrecte du niveau moyen qu'il faut chercher, dans les calibrages bien conduits, la majeure partie de l'erreur résiduelle.

Bref, contrairement à ce qu'admettent la plupart des auteurs, le repérage adopté par Regnault ne réduit pas énormément l'erreur sur les volumes et ne la rend même pas systématique. Son grand avantage consiste seulement à supprimer l'opération délicate et fastidieuse du calibrage.

On peut faire à cet égard une comparaison : le thermomètre ou le calorimètre de Bunsen *à poids* ont, sur les instruments similaires *à tige,* l'avantage de supprimer tout calibrage; mais l'erreur sur le volume peut y être beaucoup plus grande qu'avec un instrument à tige bien calibré.

Si l'on tient compte de ce que l'explosion produite par une étincelle dans un mélange contenant de l'azote, de l'oxygène et de l'hydrogène, produit toujours une petite quantité de composés nitriques, et que la loi de Dalton (mélange des gaz et des vapeurs) présente, avec les faits, des écarts variables avec les circonstances, on n'hésitera pas à déclarer que c'est pur hasard si plusieurs expériences effectuées sur le même air donnent, comme l'indique M. B. Lewy, par exemple, le même résultat à moins d'un dix-millième près (*voir* aussi p. 111).

Ajoutons que pour obtenir cette précision, même apparente, du dix-millième il faudrait repérer la température de l'eudiomètre à $0^\circ,02$ au moins.

Je reconnais, toutefois, qu'en opérant dans des conditions toujours identiques, la moyenne de ces erreurs systématiques peut se trouver sensiblement constante, et même sensiblement compensée par l'erreur bien évidente que l'on commet en admettant que la combinaison de

l'hydrogène et de l'oxygène a lieu exactement dans le rapport de 2 à 1.

C'est ainsi que M. Schlœsing fils a trouvé, comme moyenne d'un grand nombre d'expériences très soignées, la proportion en volumes de l'oxygène dans l'atmosphère, à la température ordinaire, 20,96 pour 100, nombre à peine différent du mien.

3. Nouvelle méthode en poids.

De même que la méthode de Regnault réalise, sur la méthode eudiométrique en général, les avantages du thermomètre à poids sur le thermomètre à tige, je puis dire que ma nouvelle méthode en poids réalise sur celle de Dumas et Boussingault perfectionnée les avantages du thermomètre à mercure soigneusement étudié sur le thermomètre à gaz : simplification énorme des opérations sans préjudice pour la précision et l'exactitude.

Voici en quoi elle consiste.

J'ai repris la méthode de Brunner, en y apportant un perfectionnement capital : j'ai remplacé la mesure du volume de l'azote par une pesée.

Dans un ballon d'une capacité de $2^{lit},265$ à 0°, dont le col porte un robinet de verre à large canal, et préalablement rempli d'azote, j'introduis plusieurs bâtons de phosphore pur, ayant 4^{mm} de diamètre et de 10^{cm} à 20^{cm} de longueur. Le peu d'eau apportée dans le ballon par ces bâtons, bien qu'ils aient été soigneusement essuyés avec du papier buvard, ne saurait troubler l'expérience en aucune façon : elle est absorbée par l'acide phosphoreux qui se forme par suite de l'introduction d'une certaine quantité d'air pendant les préparatifs.

Après un repos de quelques heures, je fais le vide au moyen d'une machine à mercure qui permet d'atteindre

facilement la pression de $0^{mm},1$ à $0^{mm},2$ (1). J'entoure le ballon de glace pendant cette opération, afin de rendre très faible la vaporisation du phosphore et des divers produits solides qui peuvent s'y trouver. Il convient, pour laisser au gaz occlus par ces derniers le temps de s'échapper, de suspendre le fonctionnement de la pompe pendant une demi-heure, lorsque la pression atteint $0^{mm},5$ environ (on ferme le robinet) et de le pousser ensuite à la limite.

Après avoir mesuré avec soin la pression résiduelle j'essuie le ballon et je le tare suivant la méthode de Regnault. On ne doit considérer l'équilibre comme parfaitement établi qu'au bout de quinze à vingt heures.

Je laisse entrer ensuite très lentement l'air puisé au dehors et purifié par son passage dans des tubes à potasse et anhydride phosphorique (2). Le ballon, rempli et essuyé, est replacé dans la balance, où il séjourne pendant au moins vingt heures, non seulement pour la raison énoncée plus haut, mais afin que, l'absorption de l'oxygène achevée, les fumées d'anhydride phosphoreux soient parfaitement déposées.

Le vide est alors fait de nouveau avec les précautions indiquées ci-dessus, et le ballon replacé dans la balance.

Il est clair que l'augmentation du poids du ballon,

---

(1) Il serait mauvais, surtout pour les opérations suivantes, de faire usage des machines à piston solide; car les secousses imprimées au gaz contenu dans le ballon auraient pour effet d'y soulever la poussière d'acide phosphoreux et de l'entraîner au dehors.

(2) Il convient, en été, de rafraîchir le ballon en le couvrant d'un linge humide, mais il faut se garder de le mettre dans la glace, car l'absorption de l'oxygène serait notablement ralentie, et le phosphore sec se trouvant plus tard en présence d'une atmosphère riche en oxygène s'enflammerait à coup sûr et provoquerait la rupture du ballon avec tous les accidents que l'on imagine. On peut toutefois, mais seulement à la fin de l'opération, arroser le linge d'eau glacée, afin de faire rentrer une plus grande quantité d'air et diminuer en conséquence l'erreur relative des pesées.

entre la première et la deuxième pesée, représente le poids total de l'air analysé, tandis que le poids de l'oxygène est donné par la différence entre la première et la troisième pesée.

Il faut seulement tenir compte :

1° De la différence des pressions résiduelles dues à l'azote (première et troisième pesée), ce qui produit une variation de $3^{mg},74$ par millimètre de mercure;

2° De la contraction que subit le ballon quand on y fait le vide; j'ai constaté, par une expérience directe, qu'il convient d'ajouter à la tare du ballon vide $0^{mg},65$;

3° De la perte de poids du ballon par essuyage, due en grande partie à la graisse du robinet, que l'on enlève toujours un peu; faute de mieux, j'estime cette perte, d'après d'autres expériences, à $0^{mg},3$ par essuyage;

4° De la petite quantité d'oxygène qui reste dans le canal du robinet, soit un peu plus de $0^{mg},1$.

Voici le résultat d'une expérience faite sur de l'air pris dans la cour de l'ancienne Sorbonne :

Poids de l'air analysé	$3^{gr},5551$
Poids de l'oxygène fixé par le phosphore	0,8249
Proportion centésimale d'oxygène	23,203

Malgré les soins pris pour diminuer la perte de poids subie par le ballon pendant une expérience par suite de la vaporisation du phosphore et de ses oxydes inférieurs, il faut rechercher si cette cause d'erreur systématique produit un effet appréciable, et apporter au besoin la correction nécessaire. A cet effet, j'ai rempli mon ballon d'azote atmosphérique préparé avec les soins que j'indiquerai à propos de sa densité, et parfaitement desséché. Puis, après un repos et un séjour prolongé dans la glace, comme s'il s'agissait d'une analyse d'air, j'ai fait le vide. Le ballon avait perdu dans cette manipulation $1^{mg},2$. Si

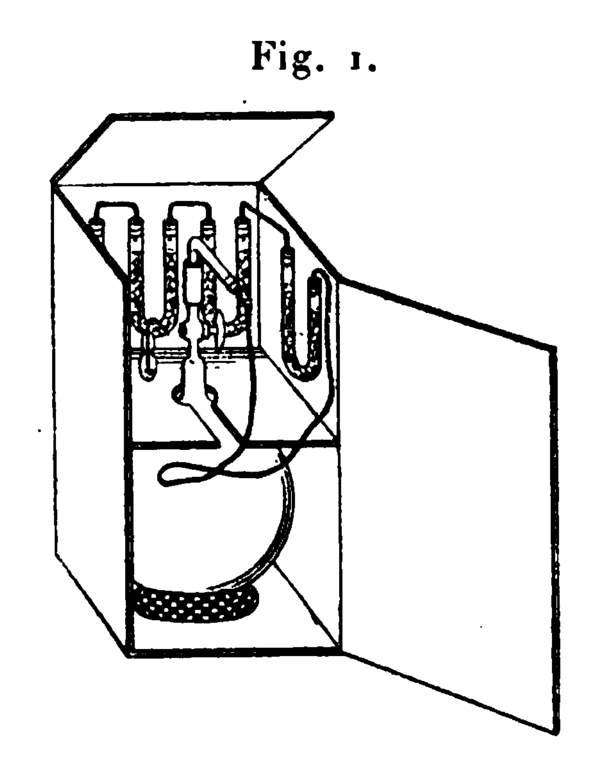
l'on attribue à l'essuyage seul une perte de $0^{mg},3$, il reste pour l'effet cherché $0^{mg},9$.

Le poids d'air analysé étant toujours compris entre 3^{gr} et $3^{gr},6$, on voit que l'erreur relative est légèrement inférieure à 0,0003 en moyenne. On peut être assuré qu'en ajoutant 3 dix-millièmes à la proportion trouvée pour l'oxygène, l'erreur résiduelle sera $<0,0001$. On obtient ainsi, d'après l'expérience citée plus haut, 23,23 pour 100 d'oxygène.

Fidélité de la méthode. — Encore faut-il s'assurer de ce que deux analyses faites sur deux masses d'air captées simultanément au même endroit donnent le même résultat.

A cet effet, j'ai préparé, d'une part, plusieurs flacons de 7^{lit} à 10^{lit} fermés par des robinets de verre et, d'autre part, un petit laboratoire portatif (*fig.* 1) formé par une

Fig. 1.



boîte à deux compartiments s'ouvrant en avant et en dessus. Le compartiment inférieur, convenablement capitonné, renferme le ballon à phosphore; le long des parois du compartiment supérieur sont fixés des tubes à ponce sulfurique, à potasse sèche, à ponce potassique, puis un petit barboteur à potasse, dont le rôle est surtout de ren-

seigner sur la rentrée de l'air. Le dernier tube desséchant est relié au ballon par un tube de plomb très fin, de sorte que, si l'on ouvre trop largement le robinet, la rentrée de l'air n'est pas pour cela très rapide.

Un grand nombre de prises d'air ont été effectuées directement avec cet appareil. Beaucoup d'autres ont été faites au moyen des flacons dans lesquels j'avais préalablement fait le vide, et l'air ainsi capté était transvasé au moyen d'une pompe à mercure.

Or, cinq fois, j'ai effectué deux prises simultanées, soit au moyen de deux flacons, soit au moyen d'un flacon et de l'appareil tout installé. La différence des deux résultats n'a jamais atteint 2 dix-millièmes.

Je me crois donc autorisé à dire que ma méthode donne la proportion de l'oxygène à 1 dix-millième près.

4. Résultats.

Grâce au zélé concours d'un grand nombre de collègues ([1]), j'ai pu analyser de l'air pris un peu partout en France et dans des conditions variées.

J'indiquerai seulement quelques-uns des résultats obtenus :

1° *Expériences faites en été.*

Paris ou plaines voisines	0,2318	à	0,2323
Bois des environs au voisinage du sol.......	2315	à	2320
» à plusieurs mètres du sol.	2323	et	2325
Environs de Nîmes (vent d'ouest)	2324		
Colonne Voirol (près Alger)	2321		

([1]) J'adresse ici mes remercîments à MM. Hurion, Directeur de l'observatoire du Puy de Dôme; colonel Renard; B. Brunhes, Professeur à la Faculté de Dijon; Gal, Professeur au Lycée de Nîmes; Chairy, alors Professeur au Lycée d'Alger; Limb, ancien Préparateur à la Sorbonne; Chauveau, au Bureau central météorologique; Bertrand, Chargé de conférences à la Sorbonne; Labois, Professeur à Roubaix.

Jetée de Nice (vent du sud-ouest)..........	2321
Plage voisine de Dieppe, légère brise du nord.	2316
Dent de Crolles (Alpes : 2060^m), vent violent descendant..............................	2305

2° *Expériences faites en hiver.*

Puy de Dôme, atmosphère calme...........	0,2317
Environs de Roubaix.....	2309
Plage voisine de Dieppe, vent très faible du nord.................................	2307

Un certain nombre de conclusions paraissent se dégager assez nettement de ce Tableau, relativement à l'influence de la saison, du voisinage de la mer, de l'altitude, etc. Peut-être aurai-je l'occasion d'y revenir. J'insiste seulement sur ce que, conformément à ce qui a été dit plus haut, l'air par rapport auquel ont été prises mes densités contenait 2320 à 2321 dix-millièmes d'oxygène et que l'air libre que nous respirons en contient en moyenne un peu moins de 232 millièmes.

N'étaient d'ailleurs deux expériences faites sur de l'air pris en ballon monté, l'une par M. Cailletet, l'autre par moi-même, j'aurais admis volontiers que l'air puisé à une grande altitude dans une atmosphère calme est notablement moins riche en oxygène. De nouvelles expériences seraient nécessaires pour en décider. Je ferai observer aussi que, contrairement à ce qu'on lit encore dans des publications récentes, la proportion de l'oxygène varie d'une manière appréciable en un même lieu et dans une même saison.

Remarque. — Je laisse volontairement de côté, malgré l'intérêt spécial qu'elles présentent, un assez grand nombre d'analyses d'air *confiné* (salles de cours, voitures publiques, etc.), où la proportion de l'oxygène est tombée au-dessous de 0,218.

II. — DENSITÉ DES GAZ.

1. Méthode.

J'ai déterminé les densités des gaz qui m'ont paru susceptibles d'être préparés à l'état de pureté.

J'ai suivi la méthode de Regnault. Mais, d'une part, j'y ai apporté quelques perfectionnements de nature à diminuer les erreurs accidentelles; les résultats partiels deviennent ainsi plus concordants et les moyennes plus probables. D'autre part, j'ai fait disparaître ou atténué certaines erreurs systématiques. Enfin j'ai apporté un soin tout particulier à la préparation des gaz.

Ballons à densités. Leur compressibilité. — Je me suis servi successivement de trois ballons dont le volume était voisin de $2^{lit},3$. Le col est toujours prolongé par un tube de verre portant un robinet soigneusement rodé. Outre qu'on peut vérifier à chaque instant l'état du robinet et l'essuyer parfaitement, on évite ainsi l'absorption de l'eau par le mastic, qui trouble nécessairement les résultats si l'on emploie une garniture métallique. La suppression de celle-ci a, en outre, l'avantage de diminuer le poids mort. Il est bien inutile de prendre un ballon de 10^{lit} comme le faisait Regnault, à la condition de faire les *pesées au dixième de milligramme,* au lieu du demi-milligramme; l'emploi d'un gros ballon crée des difficultés de toutes sortes. On peut même se contenter d'un ballon d'un quart de litre, ainsi que je l'ai fait dans mes expériences préliminaires, si l'on ne désire connaître que la troisième décimale.

Une cause d'erreur systématique qui a échappé ici à Regnault, bien qu'il en ait tenu compte ailleurs, est la diminution de volume que subit le ballon quand on y fait

le vide. Je l'ai déterminée directement et trouvée égale à $0^{cc},5$ environ. Il faut, en conséquence, ajouter $0^{mg},65$ au poids de gaz résultant des lectures brutes. Cette erreur devient très importante dans le cas de gaz très lourds ou très légers et spécialement dans le cas de l'hydrogène.

Chacun de mes ballons a été jaugé à l'eau distillée bouillie. Le ballon rempli séjournait pendant vingt-quatre heures environ dans un vaste récipient plein d'eau, placé dans une cave dont la température ne variait pas d'une manière appréciable dans cet intervalle.

Le volume du troisième, qui m'a servi encore récemment, a été déterminé à deux ans d'intervalle. J'ai trouvé la première fois $2276^{cc},36$ (ramené à $0°$), et la deuxième fois $2276^{cc},30$. La différence est bien dans le sens prévu, et insignifiante d'ailleurs.

Balance. Poids. — Je me suis servi successivement de trois balances donnant le $\frac{1}{10}$ de milligramme sous la charge (maximum) de 500^{gr}.

La première, du modèle de M. Mendeleef, m'avait été obligeamment prêtée par M. Wendt. J'observais au moyen d'une lunette à réticule le déplacement de l'aiguille indicatrice sur un arc finement divisé.

Les deux autres étaient des balances de Collot munies de l'appareil spécial de projection. L'éclairement était obtenu au moyen d'une très petite lampe à incandescence placée dans le plan de symétrie, derrière la cage de la balance.

La cage de verre est recouverte d'une enveloppe métallique, pourvue des ouvertures strictement nécessaires, et d'un rideau épais.

Ces diverses précautions et quelques autres encore dont j'ai constaté l'utilité sont prises pour éviter toute différence de température entre les deux bras du fléau.

L'armoire inférieure dans laquelle sont suspendus les

ballons est de même complètement tapissée de zinc à l'intérieur. Elle communique avec la cage de la balance par deux tubes de zinc que traversent les tiges des étriers. L'air en est desséché par de la chaux vive.

Les poids dont je me suis servi ont été soigneusement étalonnés. Ils sont en laiton platiné ou en platine.

Baromètre-manomètre. — Cet appareil se compose, comme celui de Regnault [1], de deux tubes de 23^{mm} de diamètre environ. Le tube manométrique est toujours plein de mercure. A cet effet, il est pourvu d'un robinet que l'on n'ouvre qu'au moment de lire la pression résiduelle; les deux colonnes ont ainsi plus de chances d'être à la même température, d'autant plus qu'elles sont très rapprochées.

En tant que baromètre, cet appareil a reçu une modification importante. J'ai placé à cheval sur la cuvette un petit tube en S dont la partie libre a un diamètre égal à celui du tube barométrique. Le baromètre normal, ainsi modifié, jouit des avantages du baromètre de précision à siphon : les erreurs s'y trouvent réduites à celles de deux lectures faites dans les mêmes conditions.

Des curseurs à bandes noires et blanches permettent d'atteindre une grande précision dans les pointés au cathétomètre.

Le tube témoin, qui sert à mesurer la température, est placé à mi-hauteur, très près du baromètre et du côté extérieur. Des joues métalliques fixées à la planchette protègent partiellement les tubes contre les courants d'air.

---

(1) Le baromètre de Regnault exige quatre lectures et un affleurement; ce dernier comporte une erreur de plusieurs centièmes de millimètre. Une erreur du même ordre provient de ce que la vis de la tige à deux pointes ballote toujours un peu dans son écrou; cet inconvénient est inévitable à cause de la différence des dilatations des deux pièces

Au point de vue des masses spécifiques, il importe de dire que la règle de mon cathétomètre a été comparée à une autre règle étalonnée au Bureau international des Poids et Mesures par les soins de M. Limb, et que j'ai tenu compte de diverses circonstances telles que la position du ballon par rapport à la cuvette du baromètre, etc. Grâce à l'ensemble de ces précautions, la pression du gaz remplissant mon ballon est connue à moins de $\frac{1}{20000}$ près en général.

Opération. Essuyage. — Regnault tare d'abord son ballon rempli de gaz, puis il rétablit l'équilibre après y avoir fait le vide à quelques millimètres près au moyen d'une machine pneumatique ordinaire. Or l'essuyage du ballon a pour effet de lui faire perdre de son poids, un peu par usure réelle et dissolution du verre dans l'humidité du linge, mais surtout par enlèvement de la graisse du robinet. On peut voir que la perte de poids subie par le ballon de Regnault, après deux essuyages, s'est élevée à 10^{mg} entre les pesées à vide I et II, III et IV sur l'air. Il est vrai qu'une différence de $3^{mg},5$ en sens contraire s'est produite entre les vides V et VI; mais cette augmentation anormale est probablement due à l'introduction d'un corps étranger dans le ballon, peut-être aussi à un excès d'eau retenu par les mastics.

D'autre part, si la machine pneumatique présente des fuites, le gaz résiduel peut être mélangé d'air atmosphérique.

Je considère donc comme indispensable d'opérer comme il suit :

Le vide est fait au moyen d'une machine à mercure, entièrement dépourvue de fuites ainsi que toute la canalisation. J'atteins facilement une pression voisine de $0^{mm},1$. Le ballon, essuyé avec soin au moyen d'un linge légèrement humide, est porté dans la balance dont l'air

est bien desséché; je ne constate l'équilibre que le lendemain. Puis le ballon est rempli à 0° du gaz étudié, et taré de nouveau. Enfin, je refais le vide et je rétablis l'équilibre une troisième fois. Je calcule alors le poids de gaz qui remplirait le ballon dans les conditions normales au moyen de la première et de la deuxième, puis au moyen de la deuxième et de la troisième pesée. Il est clair que le deuxième résultat *doit être plus grand* que le premier, et que l'on éliminera sensiblement l'erreur due aux essuyages en prenant la moyenne de ces deux nombres.

Il est prudent de rejeter toute expérience dans laquelle le deuxième poids se trouve notablement plus petit que le premier, car cela est dû, en général, à l'introduction de quelque poussière dans le ballon.

Dans mes expériences, la diminution de poids du ballon, après deux essuyages, a très rarement dépassé 1^{mg} et s'est élevée, en moyenne, à $0^{mg},3$ par essuyage. Il n'en peut résulter, sur chaque groupe de deux pesées, qu'une erreur inférieure à $0^{mg},3$.

Cette manière d'opérer a été adoptée depuis par divers expérimentateurs.

Pour atteindre un très haut degré de pureté des gaz, il m'a paru indispensable aussi de faire le vide dans toute la canalisation (tubes de plomb et de verre réunis par du mastic de Golaz), et autant que possible dans les appareils à production et à purification. Nous verrons comment cette condition a pu être remplie dans certains cas difficiles. La préparation une fois commencée, l'appareil était rempli une première fois, puis un nouveau vide était fait partout où il était possible. Un tube vertical de 1^{m} plongeant dans une petite cuvette à mercure, est branché sur la canalisation, près de l'appareil producteur. Il sert à la fois de manomètre et de tube de sûreté.

2. Poids du litre d'air atmosphérique.

J'ai rapporté tout d'abord, suivant l'usage, les densités des gaz à l'air atmosphérique.

A cet effet, j'ai rempli mon ballon d'air ayant eu successivement le contact prolongé de la potasse (ponce potassique, puis potasse concassée) de la ponce sulfurique et de l'anhydride phosphorique.

J'ai effectué deux séries de déterminations : la première, au début de ces recherches, au moyen de mon premier ballon (qui s'est trouvé cassé en cours d'expériences), et des divers appareils que j'avais pu réunir alors; la deuxième, plus récemment, c'est-à-dire après que j'eus mis en évidence la variation de la composition de l'air atmosphérique, au moyen de mon troisième ballon, d'un baromètre construit avec beaucoup de soin et en général de l'outillage plus perfectionné que je possède aujourd'hui.

La première série m'avait donné pour le poids du litre d'air à 0° sous la pression de 76^{cm} de mercure (à 0° et à Paris, $g = 981^{cm}$),

$$1^{gr},2933 \quad (^1).$$

La deuxième série, en laquelle j'ai beaucoup plus de confiance, et qui d'ailleurs a été accompagnée d'analyses, m'a donné seulement en moyenne

$$1^{gr},29316$$

pour de l'air contenant $\frac{232}{1000}$ de son poids d'oxygène.

Je crois utile, pour éviter toute ambiguïté, de donner la

---

(1) Je me préoccupais beaucoup plus à cette époque des densités relatives que des masses spécifiques.

masse du litre d'air à 0° sous la pression d'une barye (10^6 C.G.S.) :

$$1^{gr},27573.$$

Je considère ces nombres comme approchés à moins de $\frac{1}{20000}$ près.

Remarques. — 1° Le poids du litre d'air normal à Paris serait, d'après Regnault, $1^{gr},293187$.

Il est bon de dire que la coïncidence avec le nombre ci-dessus est fortuite; il faudrait ajouter $0^{mg},3$ environ pour tenir compte de la contraction du ballon vide, mais retrancher une quantité du même ordre pour tenir compte de la perte de poids du ballon par suite de l'essuyage : il se trouve, d'après ce qui précède, que l'erreur moyenne de ce chef compense à peu près exactement la première.

Pour achever la comparaison, je dirai que l'écart des nombres extrêmes de Regnault atteint $\frac{1}{2000}$; il est quatre fois plus faible dans mes expériences.

2° Il résulte des expériences rapportées plus haut (p. 19) que dans une ville comme Londres, voisine de la mer, et surtout en hiver, la proportion moyenne de l'oxygène dans l'air peut s'abaisser à $\frac{231}{1000}$, ce qui ferait tomber le poids du litre sous la pression d'une barye au-dessous de $1^{gr},2756$.

En résumé, le poids du litre d'air dit *normal* peut varier de plus de $\frac{1}{10000}$. Le choix de l'air comme terme de comparaison est donc fâcheux.

Nous verrons que, parmi les gaz les plus voisins de l'état parfait, l'oxygène est celui dont on peut connaître le plus sûrement la masse spécifique. Je donnerai désormais les densités des gaz à la fois par rapport à l'oxygène et par rapport à l'air défini plus haut.

3. Densités par rapport a l'air.

1. *Hydrogène.* — J'ai préparé ce gaz par deux procédés.

α. *Électrolyse d'une solution de potasse à* 30 *pour* 100. — Je fais traverser au gaz :

1° Une colonne de potasse concassée, pour arrêter les matières entraînées et le sécher à peu près;

2° Un tube de verre étroit, rempli de mousse de platine sur une longueur de 10^{cm} et maintenu au rouge, afin de détruire le peu d'oxygène entraîné par suite de la diffusion dans l'eau du voltamètre;

3° Un barboteur contenant une solution très concentrée de potasse, puis une colonne de potasse (fondue spécialement);

4° Enfin, une colonne d'anhydride phosphorique, pour assurer une dessiccation parfaite. Ce corps a été traité par un courant d'oxygène à température élevée, afin de peroxyder les oxydes inférieurs du phosphore.

Deux séries d'expériences, faites avec deux ballons différents, et dans l'intervalle desquelles l'appareil avait été remanié, m'ont donné pour la densité de l'hydrogène

0,06947 et 0,06949.

β. *Hydrogène préparé au moyen du zinc du commerce et de l'acide sulfurique.* — Le gaz traverse :

1° Une colonne de pierre ponce imbibée d'une solution saturée de permanganate de potassium avec excès d'alcali;

2° Une colonne de potasse;

3° Une longue colonne de cuivre incandescent;

4° Le barboteur et le reste comme ci-dessus.

Densité de gaz................. 0,06947

On voit que l'hydrogène préparé par ces deux procédés, s'il n'est pas rigoureusement pur, contient moins de $\frac{1}{50000}$ d'impuretés.

Vu l'incertitude qui règne nécessairement sur la dernière décimale, on peut admettre que la densité de l'hydrogène est 0,06948. Le poids du litre de ce gaz, sous la pression de 76^{cm} de mercure à Paris, est donc 0^{gr},08985, à moins de $\frac{1}{20}$ de milligramme près. C'est précisément le nombre trouvé par Regnault (correction faite pour la contraction du ballon) pour l'hydrogène préparé par le zinc et purifié au moyen du chlorure de mercure.

Lord Rayleigh a trouvé postérieurement un nombre légèrement supérieur; mais, en ce qui concerne l'hydrogène, les nombres les plus faibles sont les plus probables (*voir* p. 52).

2. *Oxygène.* — J'ai effectué sur ce gaz trois séries d'expériences, à des époques très différentes.

α. *Électrolyse d'une solution potassique ou sulfurique.* — Les appareils étaient disposés exactement comme dans les expériences précédentes sur l'hydrogène. Les résultats partiels étant compris entre 1,10501 et 1,10516, j'avais adopté 1,1051.

β. *Décomposition du permanganate de potassium.* — Après la découverte de l'argon, ce nombre me parut un peu faible. Soupçonnant une erreur systématique, je préparai l'oxygène pur en décomposant le permanganate de potassium par la chaleur. Le gaz rencontre, avant d'arriver au ballon à densités, de la potasse, de la ponce sulfurique et de l'anhydride phosphorique.

Densité trouvée................ 1,10527

γ. *Électrolyse de la solution sulfurique.* — Je repris alors le premier procédé, mais je remplaçai la petite

colonne d'éponge de platine par une longue colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge sombre. La moyenne de trois expériences bien concordantes a été 1,10521.

Convaincu, par cette expérience, de l'insuffisance de l'éponge de platine dans la première série, j'ai admis pour la densité de l'oxygène, par rapport à l'air moyen de Paris dans les conditions normales,

$$1,10523,$$

que je crois approché à moins de $\frac{1}{20000}$ près.

Le nombre de Regnault, 1,10563, relatif à l'oxygène extrait du chlorate de potassium, présente un grand excès dû aux produits chlorés que renferme toujours le gaz ainsi préparé, à moins qu'il n'ait subi l'action des alcalis à température élevée.

3. *Azote atmosphérique.* — Avant la découverte de l'argon, il m'a paru que le moyen le plus sûr, en même temps que le plus commode, pour préparer l'azote consistait à faire passer sur du cuivre porté au rouge de l'air préalablement dépouillé de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et autres gaz absorbables par la potasse. Il convient, comme l'on sait, d'oxyder d'abord le cuivre pour le débarrasser des graisses et autres matières combustibles qui peuvent le recouvrir, puis le réduire par l'hydrogène pur. Cette opération, qui a pour but principal d'éviter les produits gazeux de combustion, a en outre l'avantage de rendre le cuivre plus poreux; mais elle a l'inconvénient de fixer sur le cuivre une certaine quantité d'hydrogène, qui se dégage ensuite partiellement pendant la préparation de l'azote [1].

---

[1] Il se forme, pendant la réduction de l'oxyde de cuivre, un *hydrure de cuivre*. Ce composé est parfaitement stable au-dessous du rouge; mais un courant d'acide carbonique, passant sur le cuivre réduit, cesse

Il convient, dans cette préparation, de ne pas dépasser le rouge sombre, qui suffit à l'absorption complète de l'oxygène si la colonne de cuivre est assez longue, et d'oxyder préalablement le métal sur une longueur de 10^{cm} environ près de la sortie du gaz.

L'azote obtenu ne peut être considéré comme exempt d'hydrogène que si la colonne d'oxyde n'a été que partiellement réduite pendant l'opération. En tout cas, le gaz est humide : il faut le faire passer ensuite sur de l'anhydride phosphorique.

Neuf déterminations m'ont fourni pour la densité de l'azote atmosphérique des nombres compris entre 0,9719 et 0,9721, et dont la moyenne est

0,97203.

En raison de ce qui précède, Regnault trouve une densité trop faible : 0,97137. Il est d'ailleurs assez surprenant qu'il ait admis sans discussion cette moyenne déduite de six pesées, dont quatre ne varient que de $13^{gr},4137$ à $13^{gr},4147$, tandis que deux autres ($13^{gr},4085$ et $13^{gr},4086$) présentent avec les premières un écart très notable.

Le gaz des premières expériences contenait $\frac{1}{2000}$ environ d'hydrogène; celui des deux dernières contenait près de $\frac{1}{1000}$ (la température devait être plus élevée).

4. *Azote pur ou chimique.* — Les résultats si constants obtenus avec l'azote atmosphérique m'ont fait abandonner (et je l'ai bien regretté depuis!) l'idée que

d'être complètement absorbé par la potasse lorsque le cuivre est porté au rouge. J'ai pu, dans une expérience, recueillir en un quart d'heure plus de 20^{cc} d'un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. Si l'on se reporte aux expériences de Regnault, relatives à la densité de l'azote, on peut voir que la tension de dissociation de l'hydrure a atteint $0^{mm},5$ dans l'une des séries et $0^{mm},8$ dans l'autre (voir *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, 13 juillet 1891).

j'avais eue de préparer l'azote par d'autres procédés. Je me suis contenté de noter, à la suite de ces expériences, l'incompatibilité entre mes résultats et ceux de Stas, relatifs aux poids atomiques de l'azote et de l'oxygène. Nous y reviendrons plus loin.

La découverte de l'argon vint modifier complètement les rapports numériques et diminuer l'intérêt du nombre trouvé plus haut; elle m'obligea à faire de nouvelles expériences sur l'azote pur, ou du moins aussi pur que possible, extrait de divers composés. Je crois bon de dire, à cette occasion, que je ne me proposais pas seulement alors de connaître la densité de ce gaz avec une approximation supérieure à celle des déterminations récentes de Lord Rayleigh, mais surtout d'établir sur des bases certaines ma loi des volumes moléculaires.

Voici les procédés que j'ai employés pour préparer l'azote :

I. Décomposition de l'azotite d'ammonium par la chaleur. Le gaz obtenu, fortement mélangé d'oxydes d'azote et de gaz ammoniac, est purifié par une colonne de cuivre et d'oxyde de cuivre portée à l'incandescence.

II. Décomposition de l'azotate d'ammonium par la chaleur. Le protoxyde d'azote impur ainsi obtenu est traité comme ci-dessus.

III. Décomposition du bioxyde d'azote par le cuivre incandescent. Le milieu de la colonne est porté au rouge vif.

IV. Décomposition du gaz ammoniac par l'oxyde de cuivre incandescent. Les oxydes d'azote, qui se produisent abondamment dans cette réaction, sont détruits par une autre colonne de cuivre dont le milieu est porté au rouge vif.

Dans tous les cas, l'azote obtenu traverse, avant de se rendre au ballon à densités, des colonnes de potasse, de

ponce sulfurique et d'anhydride phosphorique. Le vide est fait dans tous les appareils avant l'opération, afin d'éviter la présence de l'argon.

Les poids d'azote contenus dans mon ballon, à 0° et 76^{cm}, se sont trouvés compris entre $2^{gr},8467$ et $2^{gr},8474$. Leur moyenne, $2^{gr},8470$, correspond, toutes corrections faites, à la densité par rapport à l'air $0^{gr},96717$, que je considère comme approchée à moins de 0,0001 près par excès ([1]).

La densité par rapport à l'oxygène serait, d'après cela,

0,87508.

Lord Rayleigh a exécuté cinq séries de déterminations de cette même densité, dont la moyenne générale est 0,87517. Mais l'une de ces séries (azote extrait de l'oxyde nitrique) présente avec les quatre autres un écart moyen de $\frac{6}{10000}$, trop grand pour n'être point systématique. Si l'on fait abstraction de cette série, on retrouve mon nombre aussi exactement que possible : 0,87507.

5. *Oxyde de carbone.* — Ce gaz est préparé par la réaction des acides oxalique et sulfurique. Un ballon d'un litre, muni d'un bouchon creux, rodé, portant le tube abducteur, est presque complètement rempli par le mélange, de sorte que toute la série des expériences a pu être exécutée sans recharger l'appareil.

Le gaz traverse successivement deux colonnes de ponce potassique, un barboteur à potasse, une autre colonne de potasse concassée ([2]) et achève de sécher sur l'anhydride

([1]) Ne me faisant aucune illusion sur la valeur des cinquièmes décimales, je les ai supprimées dans la plupart de mes applications, et j'ai adopté pour l'oxygène la densité 1,1052, pour l'azote atmosphérique 0,9720, pour l'azote chimique 0,9671, et pour l'oxyde de carbone 0,9670. Les rapports entre ces nombres sont exactement les mêmes qu'entre les moyennes expérimentales, sauf en ce qui concerne l'azote chimique. L'erreur volontaire commise sur celui-ci améliore probablement le nombre expérimental.

([2]) Cette potasse avait été préalablement fondue et maintenue à

phosphorique. Je me suis assuré de l'absorption complète de l'anhydride carbonique : le gaz ne trouble plus l'eau de chaux. L'air est d'ailleurs complètement éliminé par le vide plusieurs fois répété.

Trois expériences m'ont donné successivement pour le poids de gaz remplissant mon ballon à 0° et 76^{cm} : $2^{gr},8470$, $2^{gr},8468$, $2^{gr},8469$.

En présence de nombres aussi concordants, j'ai jugé inutile d'aller plus loin. La densité déduite de la moyenne de ces nombres est

$$0,96702,$$

avec une erreur probable inférieure à $\frac{1}{200000}$.

6. *Anhydride carbonique.* — Regnault a trouvé, pour la densité de ce gaz, dans les conditions normales, 1,5291 [1] qu'il faut réduire à 1,5290 pour tenir compte de la contraction du ballon vide. J'ai repris cette détermination et trouvé, comme moyenne de trois expériences bien concordantes, 1,52874 seulement. Le gaz était obtenu par la réaction du marbre blanc et de l'acide chlorhydrique; il traversait successivement une colonne contenant du bicarbonate de sodium pulvérisé, puis une autre à ponce sulfurique et un barboteur à acide sulfurique. Les précautions usuelles ayant été prises pour éviter la présence de l'air, je ne crois pas que l'erreur de mon nombre puisse dépasser 0,0001.

Vu le sens probable de l'erreur, j'adopterai

$$1,5288.$$

---

température élevée jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus sensiblement d'eau. J'ai constaté, en la faisant suivre d'un tube à anhydride phosphorique taré, que deux colonnes de cette potasse dessèchent parfaitement un gaz dont on peut compter les bulles. La potasse ordinaire absorberait mieux l'acide carbonique, mais l'expérience a montré qu'il n'y avait pas lieu de s'en préoccuper ici.

[1] C'est par suite d'une erreur matérielle commise en prenant la moyenne de ses résultats que Regnault a donné 1,52901.

Il convient d'ajouter que, pour ce gaz et pour tous ceux qui suivent, il a été tenu compte de leur compressibilité propre (étudiée plus loin) pour ramener les observations à la pression uniforme de 76^{cm}. Si l'on applique simplement la loi de Mariotte aux trois expériences relatives à l'acide carbonique par exemple, on trouve des densités croissant avec la pression (0,00014 par centimètre de mercure).

7. *Oxyde azoteux.* — Le protoxyde d'azote liquéfié du commerce peut servir de point de départ pour la préparation de tubes de Natterer. M. Villard a bien voulu préparer pour moi trois de ces tubes et m'aider à faire passer une faible partie de leur contenu, par une dernière distillation fractionnée, dans mon ballon à densités. Ainsi qu'il l'a montré, le gaz ainsi obtenu doit être considéré comme très sensiblement pur ([1]).

Les densités obtenues, toutes corrections faites, ont été : 1,5304, 1,5298, 15301. J'admettrai la moyenne 1,5301, qui me paraît approchée à $\pm$ 0,0002 près.

J'ajouterai que des essais de distillation fractionnée opérés sur le liquide du commerce ne m'ont aucunement donné satisfaction. Le protoxyde, même solidifié par évaporation rapide dans le vide, retient plusieurs millièmes d'azote. C'est bien ce que montrent les nombres *trop faibles* obtenus depuis par Lord Rayleigh, bien qu'il ait évaporé d'abord la moitié du protoxyde solidifié : le gaz qu'il a recueilli contenait encore 1 à 2 millièmes d'azote.

8. *Acétylène.* — La densité de ce gaz a été déterminée après coup, au moment où j'étudiais sa compressibilité, à titre de vérification des formules qui résument ce travail (*voir* p. 95). Le gaz était préparé au moyen du carbure de calcium, sur lequel tombait goutte à goutte de l'eau renfermée dans un tube à brome. Il traversait suc-

([1]) VILLARD, *Thèse de Doctorat;* 1896, p. 109.

cessivement des colonnes de ponce imbibée d'acide sulfurique, de sulfates de cuivre et de fer, de chlorure mercurique, de potasse, puis un barboteur à potasse, de la potasse concassée et enfin de l'anhydride phosphorique.

La densité fut trouvée égale à 0,9059; mais le gaz, extrait du ballon à densités au moyen de la pompe à mercure et traité par le chlorure cuivreux, laissa un résidu de près de 3 millièmes. En admettant que ce résidu était de l'air et qu'aucune autre impureté n'avait été absorbée par le réactif, on arrive, pour la densité du gaz pur, à 0,9056. Ce nombre étant aussi conforme qu'on pouvait l'espérer à celui calculé (0,9055), je me suis contenté de cette détermination unique. Il ne m'a point paru intéressant de fixer avec plus de précision la densité d'un gaz dont la pureté reste douteuse.

9. *Acide chlorhydrique.* — Produit par la réaction de l'acide sulfurique pur et du chlorure de sodium pur et fondu, ce gaz ne traverse, avant d'arriver au ballon à densités, qu'un tube à anhydride phosphorique. Il est complètement et rapidement absorbé par l'eau. La densité, ramenée à 76^{cm}, en tenant compte de la compressibilité ultérieurement déterminée, est 1,2692. Certaines irrégularités, dues à l'adhérence du gaz pour les parois du verre et à son absorption par la graisse du robinet, rendent la dernière décimale bien douteuse. Je la supprimerais volontiers si je ne craignais d'ajouter une nouvelle erreur à celles que comporte déjà la détermination expérimentale.

10. *Acide sulfhydrique.* — Obtenu par la réaction de la stibine bien cristallisée et de l'acide chlorhydrique pur, ce gaz est purifié par le sulfure de sodium, puis desséché par le chlorure de calcium et l'anhydride phosphorique.

Le vide a été fait dans les appareils, ainsi que je l'ai dit plus haut, de manière à éviter la présence de l'air, et plusieurs litres de gaz ont été perdus au commencement

de chaque opération afin d'éliminer l'acide carbonique provenant des carbonates de la stibine.

Malgré cela, le gaz ainsi obtenu, traité par une solution concentrée de potasse, laisse un résidu brûlant avec une flamme à peine visible, sans dépôt de soufre et sans production d'acide sulfureux.

En admettant que ce résidu fût de l'hydrogène pur, on arriverait, pour la densité, à 1,190 environ. Il m'a paru que le nombre 1,1895 devait être approché à $\pm 0,0004$, c'est-à-dire à $\frac{1}{3000}$ près.

11. *Chlore.* — J'ai exécuté une première série d'expériences sur le gaz extrait d'une de ces bouteilles en fer contenant du chlore liquide, dont l'usage est maintenant très répandu. M. Friedel a bien voulu mettre à ma disposition un de ces récipients en service depuis quelques jours à son laboratoire. J'avais d'abord pensé que les impuretés les plus volatiles auraient été ainsi éliminées; mais l'analyse a montré que le gaz extrait dans ces conditions contient encore $\frac{1}{300}$ environ de son volume d'air; il contenait, en outre, un peu d'acide chlorhydrique que je faisais absorber par le sulfate de cuivre (ponce imbibée d'une solution saturée à chaud et recouverte, par conséquent, d'une couche de sulfate finement cristallisé).

La densité obtenue est restée comprise entre 2,4857 et 2,4868. En tenant compte de l'impureté du gaz et de diverses circonstances, on arrive à 2,4915 environ en moyenne.

Une autre série, exécutée sur du chlore préparé dans un appareil tout en verre, au moyen du bichromate de potassium et de l'acide chlorhydrique, m'a conduit à un nombre fort peu différent : 2,4907 (1). J'ai adopté, en con-

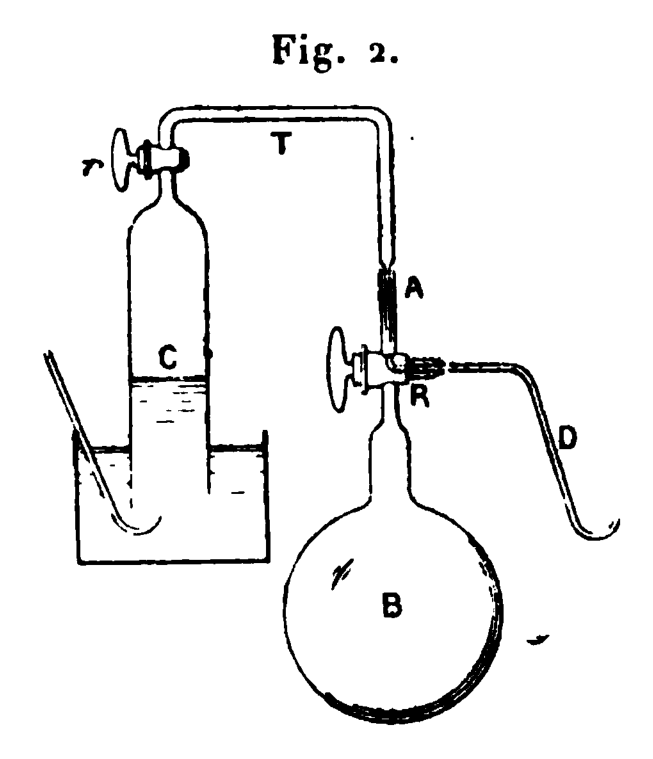
(1) Bien qu'un vide très avancé eût été fait primitivement dans l'appareil et qu'il se fût perdu, au début, plus de 10^{lit} de gaz, l'absorption par une solution de potasse récemment bouillie dans le vide n'a pas

séquence, le nombre 2,491, dont l'erreur ne paraît pas devoir dépasser 0,001 (erreur relative $\frac{1}{2500}$).

Bien que la précision des résultats diminue progressivement depuis le gaz carbonique jusqu'au chlore, il n'est peut-être pas sans intérêt d'ajouter quelques détails relatifs à ce dernier.

Les diverses pièces de l'appareil (préparation) étaient soudées et raccordées par des rodages tenant le vide; le gaz était recueilli provisoirement dans une cloche C (*fig.* 2)

Fig. 2.



portant un tube à dégagement T, avec robinet *r*, et placée sur une cuve à acide sulfurique.

Le tube T avait été choisi de manière qu'il entrât très exactement dans le col A du ballon; un caoutchouc à vide assurait la fermeture à l'extrémité de ce col sans que l'on eût à craindre l'introduction dans le ballon B des produits de l'action du chlore sur le caoutchouc. Enfin, le robinet R était muni d'une voie coudée indépendante permettant de faire passer par TA une certaine quantité de gaz avant de procéder au remplissage. Un tube D, adapté à

été complète; le résidu (air) a été de 12^{cc},7 sur 2^{lit},28. Il en a été tenu compte.

J'adresse ici mes remercîments à M. Lamotte, préparateur au laboratoire d'enseignement, qui a bien voulu m'assister dans cette série d'expériences fort désagréables.

cette voie (qui est prolongée par une petite tubulure), permettait d'ailleurs de recueillir le gaz pour l'analyser.

Les robinets R et r, ainsi que les rodages, étaient enduits, très légèrement, d'un corps assez lubréfiant, obtenu en faisant agir à chaud le chlore sur un mélange de vaseline et de paraffine.

Dans l'une des séries d'expériences, le vide a été fait dans le ballon au moyen d'une pompe à mercure dont le piston était recouvert d'acide sulfurique; dans l'autre, le vide était fait d'abord au moyen d'une machine ordinaire, puis le ballon rempli d'air sec par trois fois, et le vide achevé enfin avec la machine à mercure.

La communication n'était établie avec le manomètre que lorsque le vide était amené à la limite ($0^{mm},2$ environ) de sorte que le mercure de celui-ci n'a point subi d'altération appréciable.

12. *Gaz ammoniac.* — Je me suis contenté de l'extraire par une double distillation fractionnée de la solution ammoniacale dite *pure* du commerce. La dessiccation a été opérée au moyen de potasse fondue spécialement (*voir* p. 33, note 2). La densité obtenue (0,5971) me paraît approchée à moins de 0,0002 près. Les difficultés sont les mêmes qu'avec l'acide chlorhydrique.

13. *Anhydride sulfureux.* — Préparé par l'action du mercure neuf sur l'acide sulfurique pur, ce gaz ne traverse qu'un barboteur à acide sulfurique et une colonne d'anhydride phosphorique. Il est complètement absorbé par la potasse. La densité ramenée à 76^{cm} est restée comprise entre 2,2638 et 2,2641.

La moyenne 2,2639 semble d'après cela approchée à $\pm$ 0,0001 près; mais l'erreur systématique due à la condensation du gaz sur les parois peut être plus importante.

Il me paraît intéressant de rapprocher quelques-uns des nombres que je viens d'obtenir de ceux qui ont été trouvés plus ou moins récemment par Lord Rayleigh, et

autrefois par Regnault. J'ai fait subir aux derniers la correction nécessitée par la contraction du ballon vide.

	Regnault.	Lord Rayleigh.	A. Leduc.
Hydrogène	0,06949	0,06960	0,06948
Oxygène	1,10561	1,10535	1,10523
Azote atmosphérique	0,97137	0,97209	0,97203
Azote	»	0,96737	0,96717
Oxyde de carbone	»	0,96716	0,96702
Acide carbonique	1,5290	1,52909	1,5288
Protoxyde d'azote	»	1,52951	1,5301

J'ai déjà fait au sujet des nombres de Regnault les remarques qu'ils comportent. Les nombres de Lord Rayleigh relatifs au premier et au dernier de ces gaz sont nettement différents des miens. J'en ai expliqué les écarts (p. 53 et 35). A part cela, tous les nombres de ce savant sont, ainsi que je l'ai dit, légèrement supérieurs aux miens parce que l'air qui lui a servi de gaz de comparaison contenait moins d'oxygène que celui de Paris. Nos densités par rapport à l'oxygène peuvent être considérées comme identiques si l'on tient compte des remarques que j'ai faites à propos de l'azote chimique et de l'acide carbonique.

On trouvera l'ensemble de ces densités dans le Tableau de la page 94.

III. — TEMPÉRATURES ET PRESSIONS CRITIQUES.

J'ai admis en général les données critiques résultant des expériences les plus récentes. Il importe surtout pour le but que je poursuis que ces données soient *comparables* entre elles; et, à ce point de vue, il convient que les nombres en général, ou tout au moins ceux relatifs à un même groupe de corps, aient été déterminés par le même auteur ou en tous cas par une même méthode.

C'est pour cette raison que j'ai donné la préférence aux nombres de M. Olzewski pour les gaz difficiles à liquéfier et souvent, pour les autres, à ceux de M. Dewar. Toutefois j'ai adopté les nombres d'Andrews pour CO^2, de M. Janssen pour Az^2O, de MM. Vincent et Chappuis pour AzH^3 et les amines, de M. Knietsh pour Cl, de M. Sajotchewski pour SO^2, enfin le point critique de l'oxyde de méthyle d'après M. Nadejdine.

J'ai calculé (p. 84) la pression critique de ce dernier et rectifié en même temps celle de l'acétylène.

D'autre part, j'ai été amené à reprendre, avec le concours de M. Sacerdote, la détermination des données critiques des acides chlorhydrique et sulfhydrique. Nous avons étudié en même temps l'hydrogène phosphoré dont les constantes n'avaient pas encore été déterminées.

Afin de mettre en harmonie nos nombres avec ceux de la plupart des auteurs, nous avons pris pour température critique celle où la surface de séparation entre le liquide et la vapeur disparaît : nous avons essayé de saisir le moment où la lumière cesse de se réfléchir sur cette surface, l'indice variant d'une manière continue entre les deux fluides superposés encore distincts.

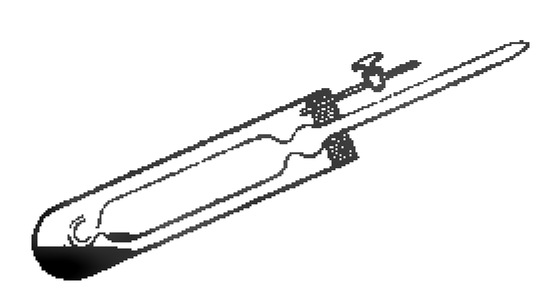
Appareil. — Nous avons employé le bloc Cailletet. Le tube-laboratoire est entouré d'une large cloche tubulée (*fig.* 3), renversée et remplie d'eau, dans laquelle plongent : 1° le thermomètre; 2° un tube par lequel on amène un courant d'air convenablement réglé, pour l'agitation; 3° une hélice parcourue par un courant électrique dont on règle l'intensité au moyen d'un rhéostat. On peut ainsi élever rapidement la température, puis la maintenir constante et uniforme aussi longtemps qu'on le veut. La pression est mesurée par un manomètre métallique étalonné, permettant d'apprécier le $\frac{1}{5}$ d'atmosphère; c'est plus que suffisant, car nous nous proposons de connaître les pressions critiques à une atmosphère près seulement. Il

nous suffit de même de connaître la température critique à 0°,5 près, ce que nous croyons avoir obtenu.

Fig. 3.

Préparations. — Pour le remplissage, le tube-laboratoire est mastiqué, ainsi que le tube adducteur du gaz, sur l'orifice d'une large éprouvette à gaz contenant du mercure (*fig.* 4). Celle-ci est fortement inclinée pendant la

Fig. 4.



préparation; il suffit de la redresser à la fin pour isoler le gaz contenu dans le tube.

Le vide est fait et maintenu longtemps dans tout l'appareil au début; on le laisse se remplir de gaz, puis on le vide à nouveau afin d'évacuer les dernières traces d'air. Le gaz est toujours desséché par une longue colonne d'anhydride phosphorique. Cette condition est essentielle, notamment pour l'acide chlorhydrique.

1. PHOSPHURE D'HYDROGÈNE.

Le gaz est extrait d'une solution de chlorure de cuproso-diphosphonium, préparée par M. Riban. A cet effet, la solution est introduite dans un petit ballon préalablement rempli d'acide carbonique ([1]); on chauffe doucement. L'hydrogène phosphoré se débarrasse des gaz carbonique et chlorhydrique, puis de l'humidité, en passant successivement sur de la ponce potassique, de la potasse concassée, puis de l'anhydride phosphorique.

Analyse. — Il est complètement et rapidement absorbé par la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

2. ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Il est obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin. Une seule précaution est à noter : afin de pouvoir faire le vide dans l'appareil avant la préparation, on a introduit l'acide après coup, au moyen d'un tube à brome.

Analyse. — Absorption rapide et complète par l'eau. La température critique observée ne diffère pas sensiblement de celle des auteurs qui avaient précédemment étudié ce gaz; mais la pression critique est très différente, ainsi que je l'avais d'ailleurs prévu ([2]).

3. ACIDE SULFHYDRIQUE.

Préparation comme plus haut (p. 36).

Analyse. — Une solution de potasse laisse un résidu

([1]) Cette précaution a pour premier effet d'éviter une explosion; le transvasement est d'ailleurs opéré dans un grand vase également rempli d'acide carbonique.

([2]) Mes expériences sur les densités et la compressibilité m'avaient conduit à penser que cette pression ne devait pas dépasser 84^{atm} et c'est ce qui m'a déterminé à entreprendre ces expériences (*Comptes rendus*, 23 août 1897).

d'un millième environ (hydrogène). La pression critique observée a été de 92^{atm}; la pression critique réelle est donc inférieure à ce nombre : j'ai admis dans mes calculs ultérieurs 90^{atm}, qui est à peu près la moyenne des nombres antérieurement obtenus.

Résultats. — Pour rendre plus facile la comparaison de nos résultats avec ceux des autres expérimentateurs, je les ai réunis dans le Tableau ci-après. J'y ai joint les constantes de l'oxyde de méthyle, dont nous avons calculé la pression critique au moyen de relations qui seront établies plus loin.

Gaz.	θ.	π.	Auteurs.
	°	atm	
HCl.......	51,5	96	Vincent et Chappuis.
»	52,3	86	Dewar.
»	52	83	Leduc et Sacerdote.
PH^3.......	52,8	64	Leduc et Sacerdote.
H^2S.......	100	88,7	Olzewski.
»	100,2	92	Dewar.
»	100	90	Leduc et Sacerdote.
$(CH^3)^2O$...	129,6	»	Nadejdine.
» ..	129,6 (admis)	59	Leduc et Sacerdote.

IV. — POIDS ATOMIQUES.

1. Oxygène et hydrogène.

De la connaissance des densités de l'oxygène et de l'hydrogène il me parut résulter clairement que le poids atomique de l'oxygène par rapport à l'hydrogène ne pouvait être égal à 16 (Dumas), ni même à 15,96 (Stas). En effet, la densité normale de l'oxygène par rapport à l'hydrogène est, d'après ce qui précède, $\frac{1,10523}{0,06948} = 15,907$. C'est une limite supérieure du poids atomique relatif $\frac{O}{H}$; car, ainsi que nous l'établirons plus loin, il convient de comparer les densités dans des conditions correspondantes. Il fau-

drait donc calculer les densités de nos deux gaz par rapport à l'air supposé parfait ([1]) à des pressions correspondantes, telles que 76^{cm} pour l'oxygène et 30^{cm} pour l'hydrogène, et à des températures correspondantes, telles que 0° pour l'hydrogène et 800° environ pour l'oxygène, si les données critiques que nous possédons sont exactes.

Ce calcul serait sans doute très incertain; mais, en s'appuyant uniquement sur les expériences de Regnault, on voit bien que la densité de l'hydrogène ainsi calculée serait $> 0,06948$, et celle de l'oxygène $< 1,10523$.

J'ai donc été amené à reprendre la détermination du poids atomique de l'oxygène en étudiant la composition de l'eau. J'ai suivi deux méthodes entièrement différentes.

1. Méthode de Dumas modifiée.

Mon appareil ne ressemble guère à celui de Dumas, bien que le principe en soit exactement le même; il est d'ailleurs de dimensions très réduites, ce qui permet l'usage d'une balance de précision ([2]). Le mode opératoire a subi aussi des modifications importantes.

Oxygène. — L'oxyde de cuivre est préparé sous une forme très avantageuse de la manière suivante.

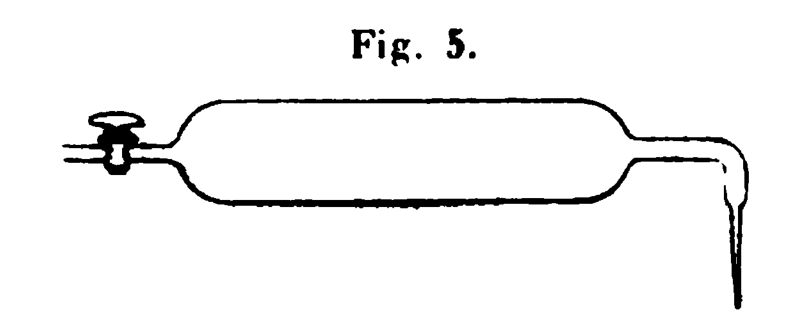
Dans un tube ayant environ 25^{cm} de long et 4^{cm} de diamètre, j'introduis 200^{gr} de cuivre électrolytique laminé très mince, découpé en lanières d'un demi-millimètre de large environ; bien qu'assez fortement tassée, cette masse est parfaitement perméable aux gaz. Je l'oxyde partiellement dans un courant d'air ou d'oxygène purifié, puis je brise le tube et j'introduis le cuivre oxydé dans un tube de même diamètre,

([1]) La définition de la densité d'un gaz ou d'une vapeur par la formule classique $p = \frac{V a H}{(1+\alpha t)\,76} \times d$ suppose bien que le gaz de comparaison, dont le poids est a^{gr} par litre dans les conditions normales, se comporte comme gaz parfait à partir de là.

([2]) Celle que j'emploie permet de peser 500^{gr} à $0^{mg},1$ près.

en verre demi-dur, auquel on adapte un robinet de verre à l'une de ses extrémités, tandis que l'autre reçoit un tube abducteur convenablement coudé et effilé (*fig.* 5). La partie large est enveloppée d'une feuille de platine mince passée

Fig. 5.



au feu et bien propre; puis le tube est placé dans une gouttière en tôle, sur un lit d'amiante, et porté à la température la plus basse à laquelle le cuivre puisse s'oxyder, et j'y fais passer pendant une demi-heure un courant d'oxygène sec. Après avoir fermé la pointe effilée et fait le vide dans ce tube à $0^{mm},1$ environ, je le lave, l'essuie et le porte dans la balance. La poussée atmosphérique est parfaitement compensée au moyen de flotteurs convenables. L'équilibre n'est relevé qu'au bout de cinq heures au moins.

La réduction est opérée à la plus basse température possible au moyen d'hydrogène purifié et séché comme je l'ai dit ailleurs, et le courant de gaz est continué pendant le refroidissement. Le tube est ensuite refermé à la lampe et le vide fait comme plus haut, mais sur l'hydrogène. Je débarrasse le tube de son enveloppe de platine et le reporte dans la balance après avoir essuyé ses extrémités, mais non la partie qui a été chauffée.

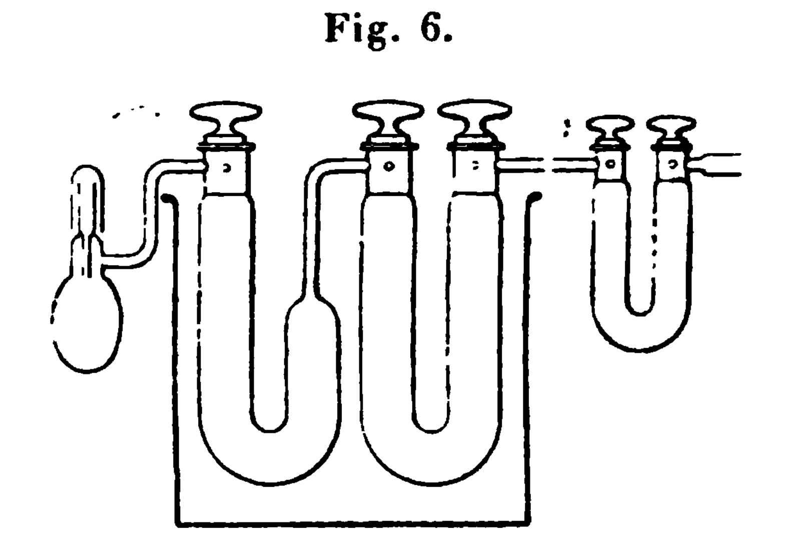
Enfin je le lave et l'essuie avec soin pour m'assurer de ce que le verre n'a pas subi d'altération appréciable sous l'action de la chaleur (1).

(1) J'ai essayé sans succès de chauffer le tube dans une gouttière garnie de magnésie. Le tube lavé après l'opération a été trouvé tantôt plus léger, tantôt plus lourd qu'avant d'être chauffé. L'enveloppe de platine m'a donné, au contraire, d'excellents résultats.

Il reste, pour connaître le poids de l'oxygène employé, à déterminer le poids d'hydrogène fixé par le cuivre; je réoxyde donc le cuivre dans un courant d'air sec, et je reçois les quelques centigrammes d'eau formée dans un tube à anhydride phosphorique.

Eau. — La majeure partie de l'eau se condense dans une ampoule ayant une capacité de 35^{cc} (*fig.* 6); dont le

Fig. 6.



col reçoit le tube abducteur muni d'un épaulement convenable; le reste est condensé dans deux tubes en U, soudés entre eux et à l'ampoule, et munis de bouchons-robinets rodés, et dont le deuxième est chargé d'acide phosphorique anhydre. Les deux tubes sont plongés dans un mélange de glace et de sel. Suit un tube témoin. Cet appareil est toujours pesé plein d'hydrogène, sauf l'ampoule, qui communique avec l'atmosphère par un canal étroit.

Les corrections à faire sont les suivantes :

1° Poussée atmosphérique sur l'eau liquide;

2° Poussée atmosphérique sur la vapeur d'eau contenue dans l'ampoule avant et après l'opération;

3° Perte de l'eau par évaporation, à raison de $0^{mg},6$ à $0^{mg},8$ par vingt-quatre heures (déterminée directement);

4° Eau entraînée par l'hydrogène qui s'échappe de l'ampoule;

5° Différence des poids d'hydrogène contenu dans les tubes avant et après l'expérience.

La première correction est facile à calculer; la somme algébrique des autres n'atteint pas 1mg.

Je donnerai comme exemple une expérience que je crois excellente :

	gr
Diminution de poids du tube à cuivre........	19,6797
Hydrogène fixé........................	0,0047
Poids de l'oxygène........................	19,6844
Poids apparent de l'eau recueillie............	22,1364
Poussée atmosphérique sur l'eau liquide.....	0,0264
Somme des corrections diverses.............	0,0004
Poids de l'eau formée......................	22,1632
Poids de l'hydrogène, par différence.........	2,4788

d'où

Poids atomique de l'oxygène................	15,882

Dans une autre expérience, que j'ai pu mener à bien, j'ai formé 19gr,7403 d'eau au moyen de 17gr,5323 d'oxygène. On en déduit pour le poids atomique 15,880.

Une expérience préliminaire, faite sur 5gr,6064 d'eau, m'avait donné 15,860; mais la quantité d'eau obtenue était évidemment trop faible.

Cette méthode en poids donne donc 15,881 en moyenne; mais il faut remarquer que cette moyenne doit être approchée par excès; car les pertes de poids subies par les deux parties de l'appareil dans leur essuyage ainsi que la perte possible d'une petite quantité d'eau au moment de leur séparation contribuent à diminuer le poids de l'eau et à exagérer celui de l'oxygène. Je me hâte d'ajouter que, grâce au poids d'eau relativement considérable formé dans chaque expérience, ces erreurs ne peuvent affecter que très faiblement le dernier chiffre.

2. Méthode des densités.

On peut employer ici la méthode qui m'a servi à fixer la composition de l'air au moyen des densités. Il suffit, à cet effet, de connaître la densité D (par rapport à l'air, dans les conditions normales) du mélange d'oxygène et d'hydrogène provenant de l'électrolyse d'une solution de *potasse*.

Soit, en effet, x la proportion centésimale en volume de l'hydrogène dans le mélange. On a évidemment, si ces deux gaz (pris à la même température et à la même pression) se mélangent sans augmentation de volume :

$$x \times 0,06948 + (100 - x) 1,10523 = 100 \times D.$$

On en tire la composition de l'eau en volumes

$$\frac{100 - x}{x},$$

et en poids

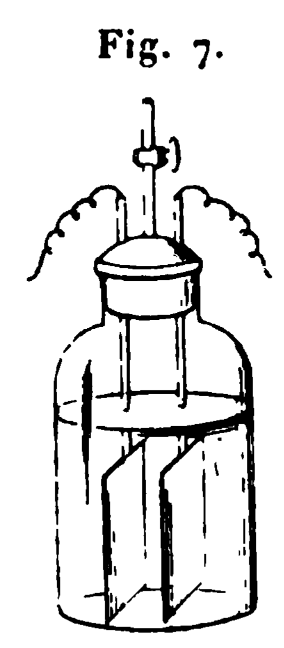
$$\frac{(100 - x) 1,10523}{x \times 0,06948}.$$

Cette méthode doit donner avec assez de précision la composition en volumes, à cause de la grande différence qu'il y a entre les coefficients de x et de $(100 - x)$. Mais la difficulté consiste à recueillir les deux gaz sans autre mélange, et dans la proportion exacte où ils sont mis en liberté par l'électrolyse.

A cet effet, j'ai fait construire un voltamètre formé d'un flacon de 1^{lit} environ, dont le goulot est fermé par un bouchon creux rodé et collé, tout spécial, que je dois à l'obligeance de M. Chabaud (*fig.* 7). L'une des trois tubulures que porte ce bouchon est munie d'un robinet; dans les deux autres, sont mastiquées à la paraffine deux tiges de platine de 3^{mm} de diamètre qui portent le courant aux électrodes. Ces dernières tubulures sont prolongées intérieurement jusqu'au liquide, de manière à éviter tout contact entre le platine et le mélange tonnant.

La tubulure centrale est mise en relation, par un tube de plomb, avec la canalisation qui sert aux déterminations de densités.

Fig. 7.



Après avoir fait le vide dans le voltamètre, je lui fournis, pendant plusieurs jours, sans interruption, un courant de 5 ampères. Le premier remplissage de mon ballon à densités, effectué après vingt-six heures de ce fonctionnement, a donné exactement le même résultat que les suivants; les électrodes et le liquide étaient donc arrivés à un état permanent.

Toutefois, pour éviter tout mécompte, il faut avoir soin de ne pas produire un vide, même partiel, dans le voltamètre pendant le remplissage; car, ainsi que je l'ai constaté, l'appareil dégage momentanément dans ces conditions un petit excès d'hydrogène, ce qui a pour effet de diminuer la densité du mélange, et par suite le poids atomique de l'oxygène que nous allons calculer tout à l'heure. Dans un remplissage bien conduit, une bulle se dégage de temps à autre par le tube manométrique de sûreté (*voir* p. 26).

J'ai trouvé pour la densité

$$D = 0,41423,$$

à $\frac{1}{10000}$ près de sa valeur.

Par suite

$$x = 66,715.$$

D'où

$$\frac{x}{100 - x} = 2,0043$$

et le poids atomique de l'oxygène

$$O = 15,868.$$

Je ne donne bien entendu que sous toutes réserves la dernière décimale de ces deux nombres ; il est facile de voir qu'elle peut présenter une erreur de plusieurs unités.

L'examen des causes d'erreur connues fait prévoir que le premier est approché par excès et le second, par conséquent, par défaut. En outre, il ne faut pas perdre de vue que la loi du mélange des gaz ([1]), admise implicitement dans l'écriture de l'équation des poids, ne doit pas être rigoureusement applicable ici, à cause de la grande différence des propriétés physiques des deux gaz, et bien qu'ils s'écartent peu l'un et l'autre de la condition de gaz parfait. Ceux-ci, amenés d'abord à la même pression, doivent se mélanger avec une augmentation de volume appréciable ; de sorte que, en dehors des erreurs expérimentales, la densité 0,41423 est approchée par défaut. Il en résulte que la proportion de l'oxygène dans le mélange est estimée *trop bas*. Il suffit d'admettre une augmentation de volume de $\frac{1}{4000}$ (la densité D devient alors 0,41434) pour arriver au nombre 15,88 ([2]).

Je crois pouvoir affirmer, en conséquence, que le rapport des poids atomiques de l'oxygène et de l'hydrogène est 15,88, à moins de $\frac{1}{5000}$ et probablement de $\frac{1}{10000}$ près par excès.

Conformément à un usage assez répandu, j'ai rapporté

([1]) Loi des volumes. *Voir* plus loin p. 107 et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVI, p. 218. Les gaz CO^2 et SO^2 se mélangent à volumes égaux avec une augmentation de $\frac{1}{540}$.

([2]) La composition en volumes de l'eau est exprimée en conséquence par le rapport 2,0034.

les poids atomiques à l'oxygène, et adopté pour celui-ci le nombre 16. *Le poids atomique de l'hydrogène est donc* 1,0076.

Remarques sur diverses déterminations récentes. — Ce résultat est rigoureusement d'accord avec celui de M. Morley; mais il présente des écarts appréciables avec d'autres déterminations récentes.

Laissant de côté le nombre de M. Keiser (15,949), il y a lieu d'insister sur les suivants dont la moyenne est précisément 15,88.

Cooke et Richards........	15,869
Lord Rayleigh............	15,89
Noyes....................	15,896
Ditmar...................	15,866
Morley...................	15,879

Les écarts entre ces nombres, obtenus pourtant par de très habiles expérimentateurs, montrent une fois de plus que les méthodes volumétriques qui les ont fournis ne sont point susceptibles de la précision que la plupart des auteurs paraissent leur avoir attribuée. Elles ne donnent des résultats *constants* que si le même opérateur réalise toujours les mêmes conditions. C'est ce que montrent bien encore les résultats obtenus, à quelques années d'intervalle, par M. Morley (2,0002, puis 2,0023, et enfin 2,0027), et par M Scott [1] (1,994, puis 1,9965, et enfin 2,0025).

Il semble qu'à mesure que l'expérience s'améliore le

---

[1] M. Scott (*Proceedings*, 1893) donne, comme résultat moyen de 47 expériences : 2,002466 ± 0,000003. Il y a là un véritable abus de décimales. Ainsi que je l'ai montré à plusieurs reprises, la somme des erreurs que l'on peut commettre dans une mesure volumétrique (repérage du volume lui-même, de la pression et de la température) s'élève aisément à $\frac{1}{10000}$. Quelle que soit la manière de prendre la moyenne, il est donc complètement illusoire d'inscrire les millionièmes.

rapport tende vers un nombre très voisin du mien (2,0034).

J'ai insisté plus haut sur les causes d'incertitude de la méthode eudiométrique (*voir* p. 14). Il ne faut pas oublier d'ailleurs qu'on y applique, relativement au mélange des gaz, la loi de Dalton, qui n'est qu'approchée.

J'ajouterai quelques observations concernant les nombres de Lord Rayleigh et de M. Morley.

Il y a incompatibilité, pour la raison exposée plus haut (*voir* p. 44), entre le premier de ces nombres et le rapport des densités de l'oxygène et de l'hydrogène, d'après le même savant (15,882).

Si l'on se reporte au Mémoire original ([1]), on voit que les poids des deux gaz remplissant un même ballon à 12° et à une pression voisine de 76^{cm} se sont trouvés compris respectivement entre $2^{gr},5192$ et $2^{gr},5162$ pour l'un et $0^{gr},15832$ et $0^{gr},15869$ pour l'autre.

Tout ce que l'on peut être admis à affirmer, d'après ces résultats, c'est que le rapport cherché est compris entre $\frac{2,5162}{0,15869}$ et $\frac{2,5192}{0,15832}$, c'est-à-dire entre 15,856 et 15,912, et rien n'autorise à prendre avec l'auteur

$$\frac{2,51777}{0,158331} = 15,882.$$

Il y a plus. *En ce qui concerne l'hydrogène, les nombres les plus faibles sont les plus probables,* comme le montre bien la série d'expériences du 24 septembre au 2 octobre 1891, dans laquelle le poids de l'hydrogène (préparé au moyen du même appareil non rechargé) diminue graduellement de 0,15869 à 0,15832 à mesure que les impuretés s'éliminent par le fonctionnement de l'appareil. La même observation pourrait s'appliquer en sens

(1) *Proceedings*, 1892.

contraire à l'oxygène; mais les impuretés ont ici beaucoup moins d'importance et leur influence ne se manifeste pas dans les Tableaux. Peut-être conviendrait-il seulement de tenir compte de l'écart un peu fort de certains nombres (celui du 8 septembre, par exemple) et d'adopter comme moyenne 2,5179.

Le quotient de ce nombre par la moyenne des quatre plus faibles relatifs à l'hydrogène est 15,90. On en déduirait, pour le rapport des densités à 0°, 15,902, nombre sensiblement confondu avec le mien, et qui a été retrouvé depuis par M. Morley.

Ce dernier savant a publié, en 1891 (1), une première série de recherches exécutées au moyen de l'eudiomètre. Les expériences, au nombre de vingt, étaient si concordantes que l'auteur n'hésita pas à représenter la composition volumétrique de l'eau par le rapport

$$2,00023 \pm 0,000015.$$

J'ai déjà dit ce que je pense d'une semblable précision. Chacun sait, de reste, que le Calcul des probabilités n'a aucune action sur les erreurs systématiques, de sorte que l'erreur probable de $\frac{15}{1\,000\,000}$ ne saurait représenter que la partie accidentelle de l'erreur totale.

Cela est si vrai que les expériences ultérieures de M. Morley lui-même (2), exécutées par ma seconde méthode, le conduisirent avec une égale précision apparente au nombre 2,00269, dont l'écart avec le précédent est cent soixante-quatre fois l'erreur probable accusée plus haut.

M. Morley se trompe singulièrement sur ce point lorsqu'il attribue à mes propres déterminations un *poids* ridi-

---

(1) *American Journal of Science*, 3e série, t. XVI, p. 220 et 276.

(2) *Smithsonian contribution to knowledge* (1895), et *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XX, p. 431; 1896.

culement petit, parce que les expériences définitives ne sont qu'au nombre de *deux*, et un *poids* beaucoup plus grand à d'autres expériences, plus nombreuses il est vrai, mais présentant des erreurs systématiques évidentes, qui en font différer notablement les résultats du nôtre.

Je ne puis me proposer d'analyser et de discuter ici le long Mémoire de M. Morley. Je signalerai cependant quelques points faibles.

1° Le gaz tonnant contenait, d'après l'auteur, un excès d'hydrogène de 293 *millionièmes* (!), en raison duquel le rapport calculé directement (2,00357) a dû être abaissé à 2,00269. M. Morley eût évité cette correction très incertaine s'il avait pris les précautions que j'ai indiquées pour la préparation du gaz tonnant.

2° Les expériences sont faites à 18° ou 20°, et les volumes ramenés à 0° au moyen de coefficients de dilatation inexacts ($O = 3674 \cdot 10^{-6}$ et $H = 3661 \cdot 10^{-6}$: la différence de ces deux nombres est certainement trop grande).

3° L'application de la loi classique du mélange des gaz comporte une erreur très importante, eu égard à la précision à laquelle prétend l'auteur.

4° Celui-ci calcule la compressibilité des deux gaz entre 1 atmosphère et $\frac{2}{3}$ atmosphère pour l'un, $\frac{1}{3}$ atmosphère pour l'autre, au moyen de la formule de Van der Waals, dont il détermine les coefficients d'après les expériences de M. Amagat entre 100 atmosphères et 200 atmosphères. Une semblable extrapolation me paraît plus que hardie.

En résumé, tout en me gardant bien de récuser le poids atomique de M. Morley, puisqu'il est identique au mien, je fais des réserves sur les calculs qui l'ont fourni.

2. Carbone.

J'ai admis le nombre 12,004 qui paraît approché à 1 ou 2 dix-millièmes près, d'après les expériences de Stas et de M. Van der Plaat (synthèse de CO^2).

3. Azote. Chlore et argent.

L'azote et l'oxyde de carbone, tous deux très difficiles à liquéfier et s'écartant très peu de la loi de Mariotte dans les conditions normales, sont, de tous les gaz, ceux qui satisfont le mieux (et de beaucoup) au principe d'Avogadro-Ampère. On pourrait admettre sans erreur bien appréciable que leurs densités sont proportionnelles à leurs masses moléculaires. Toutefois, il est préférable de discuter l'erreur que l'on commettrait ainsi, et de la corriger au besoin.

Or on verra plus loin que le volume moléculaire de l'oxyde de carbone par rapport à un gaz parfait, dans les conditions normales, est 0,9996 (*voir* p. 94).

En tenant compte des données critiques de ces deux gaz et en admettant que l'on puisse leur appliquer le principe des états correspondants, ce que nous exprimerons en disant qu'ils appartiennent au même groupe, on trouve que le volume moléculaire de l'azote par rapport à ce même gaz parfait est 0,9997 ([1]).

D'autre part, si ces gaz n'appartiennent pas au même groupe, il résulte de ce qui va suivre que le dernier nombre ne peut être erroné de plus de 0,00005. L'erreur commise de ce chef sur le poids atomique de l'azote ne dépassera donc pas $\frac{1}{20000}$, ce que l'on peut considérer comme négligeable à côté des erreurs que comportent les analyses chimiques.

([1]) Peut-être un peu moins; mais il serait illusoire de parler de cent-millièmes.

On en déduit aisément le poids moléculaire de l'azote d'après les densités données plus haut

$$\frac{12,004+16}{2} \times \frac{0,96717}{0,96702} \times 1,0001 = 14,005.$$

L'écart entre ce nombre et celui de Stas (14,044) est énorme : $\frac{1}{350}$!

Connaissant les soins minutieux apportés par cet habile expérimentateur dans ses recherches sur les poids atomiques, j'ai hésité à admettre mon propre nombre jusqu'à ce que j'eusse trouvé l'explication de cet écart dans une observation bien connue de Dumas.

Stas déduit le poids atomique de l'azote (par rapport à l'oxygène auquel il attribue le nombre 16) des opérations suivantes :

1° Synthèse du chlorure d'argent : d'où le rapport $Ag : Cl$;

2° Réduction du chlorate d'argent : d'où le rapport $AgCl : O^3$;

3° Précipitation du chlorure d'argent au moyen d'un poids connu de chlorure d'ammonium : d'où le rapport $AzH^4Cl : AgCl$.

Les deux premières opérations donnent immédiatement les poids atomiques du chlore et de l'argent; la troisième donne AzH^4, d'où l'on déduit Az si l'on connaît H.

Admettons que les valeurs des deux derniers rapports trouvées par Stas soient exactes.

Le premier est affecté de l'erreur suivante : l'argent grenaillé retient de 7 à 30 cent-millièmes de son poids d'oxygène, suivant qu'il a été fondu simplement en présence de l'air ou en présence d'agents oxydants, comme le nitre (Dumas).

Soit ε la proportion d'oxygène que contenait l'argent transformé par Stas en chlorure. Le poids réel Ag d'argent

pur a été compté comme $Ag(1+\varepsilon)$, de sorte que, si l'expérience ne comporte pas d'autres erreurs, on a, en réalité :

$$\frac{Ag(1+\varepsilon)}{AgCl} = \frac{107,929}{107,929+35,457}.$$

La deuxième série d'expériences donne, d'après Stas,

$$\frac{AgCl}{O^3} = \frac{107,929+35,457}{48}.$$

Donc

$$Ag = \frac{107,929}{1+\varepsilon} \quad \text{ou sensiblement} \quad 107,929 - 108\,\varepsilon$$

et

$$Cl = 35,457 + 108\,\varepsilon.$$

ε n'était probablement pas le même dans toutes les expériences de Stas, et il est bien difficile de lui assigner une valeur. Toutefois, en tenant compte des circonstances dans les expériences des deux chimistes, on est porté à croire qu'il convient de prendre une valeur inférieure à la moyenne des nombres de Dumas. J'ai adopté (1)

$$\varepsilon = 12.10^{-5}$$

qui conduit à

$$Ag = 107,916 \quad \text{et} \quad Cl = 35,470.$$

D'autre part, on tire de la troisième expérience de Stas

$$AzH^4Cl = \frac{53,502}{143,386},$$

(1) En ce qui concerne l'azote, l'arbitraire de ce choix n'a aucun inconvénient; car il ne s'agit pas de *calculer* le poids atomique de ce gaz, mais seulement de montrer que mon nombre n'est pas en désaccord avec les expériences de Stas. La correction sur les poids atomiques du chlore, de l'argent et par suite du soufre, demeure au contraire incertaine; mais l'erreur résiduelle (de ce chef) ne peut atteindre qu'un très petit nombre de millièmes, et cela n'a pas d'inconvénient appréciable pour la suite de ce Travail.

et, par suite, en tenant compte de ce qui précède :

$$AzH^4 = 18,032;$$

et comme, d'après mes propres expériences (*voir* p. 52),

$$H^4 = 4,030,$$

on a enfin

$$Az = 14,002.$$

Ce nombre est, comme on le voit, un peu plus *faible* que le mien ; mais l'écart peut être jugé insignifiant, et il serait oiseux d'en chercher la cause.

Vérification. — Avec mes nombres, la composition de l'azotate d'argent est exprimée par $\frac{Ag}{AzO^3} = 1,7404$.

Or Stas a effectué à deux reprises la synthèse de ce sel. Il a trouvé, pour la valeur de ce rapport :

la première fois...............	1,7394
la deuxième fois...............	1,7400

On voit que les nouveaux perfectionnements apportés à l'expérience ont eu pour effet d'élever ce nombre d'une quantité supérieure à l'écart qui subsiste avec le mien. Cet écart résiduel peut tenir, par exemple, à ce que, malgré tous les soins dont Stas donne le détail dans son Mémoire magistral, des *traces* d'azotate ont été perdues pendant l'opération.

4. Soufre.

De la synthèse du sulfure d'argent, par Stas, on déduit pour le poids atomique du soufre 32,056. J'adopterai ce nombre, bien que les expériences de Dumas conduisent à 31,986 et celles de Erdmann et Marchand à 32,005. Il s'accorde, en effet, mieux que ces derniers avec l'ensemble de mes résultats relatifs aux volumes moléculaires.

5. Phosphore.

J'ai admis le nombre 30,975 qui résulte des expériences de Van der Plaat.

L'erreur de ce nombre est certainement inférieure à celles que comportent les données diverses relatives au seul corps pour lequel j'aurai à en faire usage : l'hydrogène phosphoré.

Résumé. — Je ne me suis préoccupé ici que des poids atomiques dont j'avais à faire usage par la suite. Je les réunis ci-dessous, et j'y joins les nombres de Stas, afin de faire ressortir les changements que j'ai apportés à ces nombres.

	Poids atomiques	
	adoptés.	d'après Stas.
Argent............	107,916	107,929
Azote.............	14,005	14,044
Carbone...........	12,004	12,004
Chlore............	35,470	35,457
Hydrogène.........	1,0076	1,0025
Oxygène...........	16	16
Phosphore.........	30,975	»
Soufre............	32,056	32,0626

V. — COMPRESSIBILITÉ DES GAZ.

1. Notation.

Soit une masse de gaz occupant à T° le volume V_0 sous la pression P_0, puis le volume V sous la pression P. Nous représenterons l'écart $\mathcal{E}$ de sa compressibilité par rapport à la loi de Mariotte entre P_0 et P par la formule

$$(1) \qquad \mathcal{E} = \frac{P_0 V_0}{PV} - 1 = a(P - P_0) + b(P - P_0)^2.$$

Il sera souvent commode, d'ailleurs, de représenter

l'écart entre deux pressions P_1 et P_2 par la formule plus simple

$$(2) \qquad \mathcal{E} = A_{P_1}^{P_2}(P_2 - P_1),$$

qui définit le coefficient moyen d'écart entre ces limites. Je désignerai par $\mathcal{A}_P$ le coefficient vrai d'écart pour la pression P, c'est-à-dire la valeur limite de $A_{P_1}^{P_2}$, lorsque P_1 et P_2 tendent vers P. On a par définition

$$(3) \qquad \mathcal{A}_P = -\frac{1}{PV}\frac{\partial(PV)}{\partial P}.$$

Je ferai grand usage, en particulier, du coefficient vrai pour la pression π^{cm}, π étant le nombre qui mesure la pression critique en atmosphères. J'ai donc été amené à calculer tout d'abord ce coefficient, et à exprimer les divers autres dont j'avais besoin en fonction de celui-là.

On trouve aisément que

$$(4) \qquad A_{P_1}^{P_2} = \frac{P_1 V_1}{P_0 V_0}\left[a + 2b\left(\frac{P_1 + P_2}{2} - P_0\right)\right].$$

Or, l'emploi de la formule parabolique (1), à deux termes seulement, suppose que la pression P_2 (la plus éloignée de P_0) n'est pas très grande. On pourra donc, dans les limites où elle convient, remplacer $\frac{P_1 V_1}{P_0 V_0}$ par $[1 - a(P_1 - P_0)]$, et négliger dans le produit le terme en ab, ce qui donne

$$A_{P_1}^{P_2} = a + 2b\left(\frac{P_1 + P_2}{2} - P_0\right) - a^2(P_1 - P_0).$$

On en déduit pour le coefficient vrai

$$\mathcal{A}_P = a + (2b - a^2)(P - P_0).$$

Nous écrirons donc, en particulier (toutes les pressions

étant comptées en centimètres de mercure),

$$(5) \qquad \mathcal{A}_{\pi} = a + (2b - a^2)(\pi - P_0)$$

et nous aurons ensuite

$$(6) \qquad \mathcal{A}_{P} = \mathcal{A}_{\pi} + (2b - a^2)(P - \pi),$$

$$(7) \qquad A_{P_1}^{P_2} = \mathcal{A}_{\pi} + (2b - a^2)\left(\frac{P_1 + P_2}{2} - \pi\right) + a^2\,\frac{P_2 - P_1}{2}.$$

$$(8) \qquad A_{\pi}^{P} = \mathcal{A}_{\pi} + b(P - \pi).$$

En général, dans ce qui va suivre, le dernier terme de l'expression (7) est négligeable, et l'on peut écrire, en posant

$$2b - a^2 = c,$$

$$(5)\,bis \qquad \mathcal{A}_{\pi} = a + c(\pi - P_0),$$

$$(6)\,bis \qquad \mathcal{A}_{P} = \mathcal{A}_{\pi} + c(P - \pi),$$

$$(7)\,bis \qquad A_{P_1}^{P_2} = \mathcal{A}_{\pi} + c\left(\frac{P_1 + P_2}{2} - \pi\right).$$

2. Expériences.

La compressibilité des gaz a fait l'objet de deux séries d'expériences. Dans la première, je me proposais seulement de déterminer la correction à apporter à la densité des divers gaz à 0° pour passer soit de la pression atmosphérique de chaque jour à la pression normale, soit de celle-ci à la pression de π centimètres. Les densités n'étant connues, en général, qu'à $\frac{1}{10000}$ près, tout au plus, il suffisait pour cela de connaître le coefficient moyen A à $\frac{10^{-4}}{76 - \pi}$ près, c'est-à-dire à 2 ou 3 unités près du sixième ordre pour les gaz dont la pression critique est très différente de 76 atmosphères, et à 10 unités près pour ceux, très nombreux, dont la pression critique est comprise entre 66 et 86 atmosphères.

Cette première série d'expériences a cessé d'être intéressante par suite des connaissances acquises ultérieurement. La précision, bien que suffisante, en était d'ailleurs limitée par la difficulté de connaître exactement la température, voisine de 0°, du bain où plongeait le tube-laboratoire ([1]).

La deuxième série, exécutée avec le concours de M. P. Sacerdote, avait pour but de vérifier une loi sur laquelle j'insisterai plus loin. Il fallait, à cet effet, atteindre une précision bien plus grande, et cela devient relativement facile en opérant à une température voisine de la température ambiante.

Appareil. — L'appareil se compose à peu près comme le manomètre dont Regnault s'est servi pour déterminer les coefficients de dilatation des gaz à pression constante (*fig.* 8). La petite branche est remplacée par un tube AE portant trois ampoules dont les volumes sont à peu près à partir d'en bas : 200^{cc}, 100^{cc} et 300^{cc}. Trois traits de repère, A, B, C, sont tracés sur des parties cylindriques ayant un peu plus de 14^{mm} de diamètre intérieur. La partie capillaire E est fermée par un robinet de verre *r*. Ce tube et le tube manométrique FG sont mastiqués dans une monture en fonte avec robinet à trois voies R, et plongés dans une cuve prismatique fermée en avant par une glace à faces parallèles. Un troisième tube IH, placé extérieurement et que l'on peut isoler par un robinet H, permet d'introduire lentement le mercure dans le manomètre, ce qui rend peu probable l'introduction simultanée de bulles d'air dans le tube AE. Pour l'éviter plus complètement, nous avons eu le soin, au commencement de chaque opération, de faire le vide (par G) dans la partie FRH.

La lecture des niveaux du mercure était faite au moyen

([1]) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CXXIII, p. 743.

d'un cathétomètre de Perreaux; pour la rendre plus précise, nous avons disposé un système de curseurs permettant d'amener à la hauteur exacte des ménisques des plaquettes de porcelaine portant des bandes horizontales noires et blanches, à séparation très nette.

Fig. 8.

Un tube recourbé amenait au fond de la cuve, dans l'angle voisin de A, le courant d'air d'une trompe convenablement réglé.

Un thermomètre de Baudin, divisé en cinquantièmes, donnait la température de la cuve à $0^{\circ},01$ près (on lisait les $\frac{1}{200}$).

Calibrage. — Il s'agit de déterminer, d'une part, les volumes compris entre le robinet *r* et chacun des traits A, B, C, puis la section des tubes au voisinage de ces traits.

Nous avons d'abord suivi de tout point les indications de Regnault, remplissant complètement le tube de mer-

cure jusqu'en r, et le laissant s'écouler par le robinet R, successivement jusqu'au voisinage de chacun des traits. Le niveau moyen [1] du ménisque était repéré au cathétomètre par rapport au trait correspondant, et la température de la cuve soigneusement notée. Le mercure recueilli était pesé au moyen d'une balance de Deleuil, sensible au milligramme, et de poids étalonnés.

Malgré ces précautions, nous avons trouvé, en répétant plusieurs fois la même opération, des différences dépassant $0^{cc},3$. Des moyennes, prises dans ces conditions, ne pouvaient conduire qu'à des résultats erronés. Nous avons pensé qu'une quantité plus ou moins importante de mercure restait, d'une part, dans les canaux du robinet et dans un cul-de-sac latéral D constitué par un canal ménagé pour le nettoyage, et partiellement rempli par une vis formant bouchon, et que, d'autre part, les interstices inévitables du masticage (entre la douille en fonte et le bas du tube de verre) se remplissaient plus ou moins de mercure, suivant les circonstances.

Cette manière de voir paraît justifiée, puisqu'en obviant à ces deux causes d'erreur les divergences ont disparu. A cet effet, nous avons :

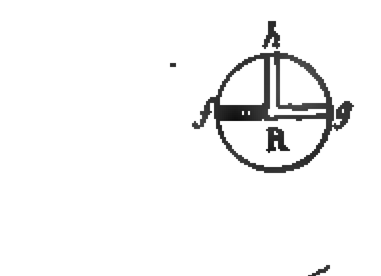
1° Inséré un tube *ab*, en acier mince, dans l'orifice *a* du manchon en fonte *mn* (*fig.* 9);

---

(1) A. Leduc, *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 743. — La flèche peut varier de $0^{mm},8$ à $1^{mm},7$ environ, et il est difficile de la rendre constante, au moyen de secousses, à moins de $0^{mm},2$ ou $0^{mm},3$. J'ai fait une longue étude préliminaire de la déformation du ménisque. J'ai trouvé, avec un tube d'un diamètre à peine supérieur, que si l'on fait varier la flèche entre $0^{mm},90$ et $1^{mm},65$, en laissant constante la quantité de mercure contenue dans ce tube, les déplacements du sommet et de la base sont proportionnels aux nombres 25 et 73. J'ai adopté, en conséquence, pour déterminer le *niveau moyen*, aussi bien pour les opérations du calibrage que pour les mesures des volumes de gaz, la règle suivante : on retranche de la lecture du sommet $0^{mm},17 + \frac{1}{4}$ de la flèche.

2° Coulé de la cire de Golaz dans l'espace annulaire et inséré le tube de verre vv dans le manchon pendant que cette cire était fondue (il ne peut rester ainsi aucun espace nuisible);

Fig. 9.

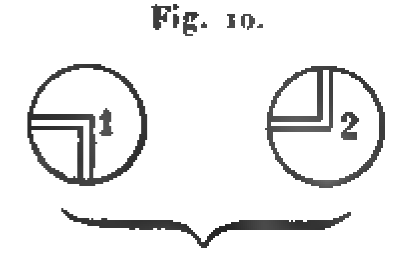


3° Inséré dans l'orifice auxiliaire c un tube en acier coudé cd;

4° Bouché à la cire l'une des voies f du robinet R, afin de le transformer en un robinet à deux voies coudées gh.

Opération. — On remplit complètement de mercure le tube-laboratoire jusqu'au robinet r, on tourne le robinet R dans la position (1) (*fig.* 10), et l'on souffle, au moyen d'un soufflet, par le tube dc, de manière à chasser tout le mercure retenu dans les voies. On tourne ensuite ce robinet dans la position (2), de manière à laisser écouler le mercure par le tube d, que l'on amène au fond d'un flacon pour éviter les projections. Enfin, on

Fig. 10.



ramène le robinet à la position (1), après avoir introduit l'orifice O dans un tube à essai, et l'on souffle de nouveau par le tube *dc*; la petite quantité de mercure recueillie est ajoutée à la précédente.

Après avoir déterminé, par le même procédé, les sections du tube au voisinage des traits, qui sont de 164^{mmq}, 161^{mmq} et 162^{mmq}, nous avons obtenu ainsi, toutes corrections faites, pour les volumes à 16°, des intervalles A*r*, B*r*, C*r*.

	cc 306,564	cc 398,186	cc 595,091
	306,567	398,192	595,099
	306,567	398,186	595,097
Moyennes :	306,566	398,188	595,096

La concordance de ces nombres dispense de tout commentaire.

Il est probable que les écarts considérables des nombres obtenus par Regnault, au moyen de son *petit appareil*, sont dus, en grande partie, à la difficulté que nous venons de résoudre et, pour le reste, à la détermination imparfaite du niveau moyen du mercure, ainsi que de la température moyenne du gaz. Les nombres trouvés au moyen de son grand appareil classique sont beaucoup meilleurs (H, Az, CO^2 et air); ils présentent toutefois une erreur systématique de $+3$ unités sur $A\,10^6$, qui paraît due à la première cause : la détermination du rapport des volumes (1 : 2) du tube-laboratoire comportait une erreur voisine de $\frac{1}{5000}$.

Étude d'un gaz. — Après avoir refermé le canal *c*, et rendu sa troisième voie au robinet R, on tourne celui-ci à 45°; on fait le vide dans le tube-laboratoire et on le remplit du gaz à étudier pur et sec, jusqu'au trait A, à une pression voisine de la pression atmosphérique. La température de la cuve est amenée un peu au-dessus de la température ambiante, si celle-ci tend à s'élever, et inversement.

A partir du commencement des lectures, il convient d'ajouter, par très petites quantités, de l'eau froide ou tiède, suivant les cas, afin de maintenir bien constante la température du bain.

Pour effectuer une série de lectures, on fait en sorte (en ouvrant le robinet H) que le ménisque, dans le tube-laboratoire, soit coupé par le trait choisi A, B ou C. On dispose les mires de porcelaine et l'on prépare la visée supérieure du baromètre; puis on fait cesser l'agitation et l'on tourne à 45° le robinet R, afin de n'avoir pas à se préoccuper des variations de la température de la cuve et de la pression atmosphérique.

Les lectures se font dans l'ordre suivant : baromètre (niveau supérieur), températures de la cuve [1] et du baromètre, puis niveau inférieur de celui-ci, tube manométrique et tube-laboratoire. Enfin, l'on repère le niveau moyen dans ce dernier, par rapport au trait.

On possède ainsi tous les renseignements pour calculer la pression P du gaz et son volume V à la température de la cuve. Pour ramener ce gaz à une température uniforme, intermédiaire entre les extrêmes d'une même série, nous avons adopté pour coefficients de dilatation des nombres variant entre 0,00367 et 0,00390, d'après des indications suffisantes, bien que peu précises, d'expériences antérieures. La correction ne portait, en effet, que sur quelques dixièmes de degré, tout au plus.

Pour donner une idée de la précision et de la concordance des déterminations, je citerai une expérience relative à l'oxyde de carbone. Les produits VP sont ramenés à la température moyenne de l'expérience : 17°,5.

---

(1) En principe, il serait préférable de faire simultanément ces deux lectures; mais nous avons constaté que l'indication du thermomètre reste invariable pendant plus de temps qu'il n'en faut pour repérer le sommet de la colonne barométrique.

	P.	Moyennes.	VP.	Moyennes.
Trait supérieur...	cm 150,904 150,957	cm 150,930	46049,0 46048,4	46048,7
Trait inférieur....	77,835 77,846 77,858	77,846	46060,8 46060,3 46061,3	46060,8

On en tire

$$10^6.A = \frac{12,1 \times 10^6}{46061 \times 73,1} = \frac{1210}{337} = 3,6,$$

qu'il faut augmenter de 0,1 pour le ramener à 16°. En s'appuyant sur les résultats de Regnault relatifs à l'azote, on voit qu'il faut encore ajouter 0,1 pour passer de A_{78}^{151} à $\mathcal{A}_{35}$ ou $\mathcal{A}_{\pi}$. On a donc, à 16°,

$$\mathcal{A}_{\pi} = 3,8,$$

que l'on peut considérer comme approché à ± 0,5 près.

La concordance des produits VP est moins bonne, en général, pour les gaz faciles à liquéfier. Mais l'écart des nombres relatifs à un même trait dépasse rarement trois unités, ce qui correspond à une erreur possible d'une unité sur $\mathcal{A}.10^6$.

A part le cas particulièrement défavorable du chlorure d'éthyle, cette erreur ne semble point pouvoir dépasser deux unités.

Il est bon de dire que pour certains gaz, qui n'ont pas été obtenus à l'état de pureté, nous avons dû apporter une correction aux nombres trouvés. Nous avons appliqué, à cet effet, la loi des mélanges qui semble assez bien justifiée par quelques expériences de Regnault. En tous cas, la correction étant très faible, il n'en peut résulter aucune erreur appréciable.

Je prendrai comme exemple le gaz sulfureux. Le coefficient moyen à 16°,7, entre 76cm,5 et 113cm,2, a été trouvé

égal à 255.10^{-6}. Mais ce gaz, traité par la potasse, laissait un résidu de 0,004 environ, quiétait de l'air.

On aurait donc trouvé, avec le gaz pur,

$$256.10^{-6}.$$

Primitivement, une deuxième expérience a été faite entre 76^{cm} et 150^{cm} environ (trait supérieur), destinée à faire connaître le coefficient b de la formule (1). Mais nous verrons qu'il est plus avantageux de le calculer au moyen de la formule (15) établie plus loin, et qui donne dans le cas présent

$$b = 21.10^{-8}.$$

En appliquant alors la formule (7) on trouve, à 16°,7,

$$10^6.\mathcal{A}_\pi = 249.$$

Enfin, nous verrons aussi qu'au voisinage de 16°, $\mathcal{A}$ varie, pour le gaz sulfureux, de 3,5 par degré [1]. Cela nous conduit, pour cette température de 16°, à 251.

Il convient d'ajouter que l'erreur peut s'élever, pour ce gaz, à deux unités.

3. Préparation des divers gaz.

J'insisterai seulement sur quelques détails relatifs aux gaz dont je n'ai point déterminé la densité.

En général, d'ailleurs, je ne me suis pas astreint aux mêmes précautions minutieuses que pour cette autre étude. Il est facile de voir qu'une impureté ne dépassant pas $\frac{1}{1000}$ ne modifie pas d'une manière appréciable la compressibilité d'un gaz quelconque.

---

[1] Cette variation a été tout d'abord déterminée par expérience. Deux séries de mesures étaient instituées à cet effet, à des températures différant de 4° ou 5°. Il est bien préférable d'avoir recours à la formule (20) ci-après.

Lorsque l'impureté atteint plusieurs millièmes, il est facile d'en tenir compte, ainsi que je l'ai indiqué à propos de l'acide sulfureux, pourvu toutefois que l'on soit à peu près fixé sur la nature et le taux de cette impureté.

Hydrogène. — Réaction du zinc et de l'acide sulfurique. Purification comme plus haut.

Azote. — Il est extrait de l'air au moyen du cuivre incandescent. L'argon ne saurait troubler le résultat.

Oxygène. — Décomposition du permanganate de potassium cristallisé par la chaleur.

Oxyde de carbone. — Il est retiré de l'acide oxalique.

Anhydride carbonique. — Réaction du marbre blanc sur l'acide chlorhydrique.

Anhydride sulfureux. — Réaction du mercure sur l'acide sulfurique.

Acide chlorhydrique. — Réaction de l'acide sulfurique et du sel marin fondu.

Acide sulfhydrique. — Réaction du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique. Traité par la potasse, le gaz obtenu laisse un résidu très faible (c'est de l'hydrogène à peu près pur).

Phosphure d'hydrogène. — Il est extrait du chlorure de cuprosodiphosphonium obligeamment préparé par M. Riban. Ce gaz est complètement absorbé par le chlorure cuivreux chlorhydrique.

Acétylène. — Action de l'eau sur le carbure de calcium. Purification comme plus haut.

Éthylène. — Décomposition de l'alcool par l'acide sulfurique. J'ai essayé de me rendre compte de la pureté de ce gaz par l'analyse eudiométrique. Les résultats ont été trop peu concordants pour qu'il me soit permis d'en tirer une conclusion. Les nombres relatifs à ce gaz sont donc incertains.

Protoxyde d'azote. — Ce gaz a été extrait du prot-

oxyde liquéfié du commerce. A cet effet, ce dernier a été projeté dans un large tube à essai, puis solidifié par évaporation dans le vide. C'est de ce protoxyde solide qu'a été retiré le gaz étudié. Il contenait environ $\frac{5}{1000}$ d'azote, dont il a été tenu compte.

Bioxyde d'azote. — Il est obtenu par l'action de l'acide azotique sur une solution saturée de chlorure ferreux.

Traité par le chlorure ferreux, il laisse un résidu de quelques millièmes. Il en est tenu compte en supposant que ce résidu est du protoxyde d'azote pur et constitue bien toute l'impureté du gaz.

Cyanogène. — Ce gaz est obtenu par la décomposition du cyanure de mercure. Il m'a paru nécessaire de prendre les deux précautions suivantes :

1° Afin de dessécher le cyanure cristallisé, on le broie, puis on le chauffe dans le vide;

2° La décomposition est opérée sous la pression de 10^{cm} de mercure au maximum et, par suite, à une température aussi peu élevée que possible. On diminue ainsi les chances de production d'azote.

Le gàz obtenu était rapidement absorbé par la potasse, moins rapidement par l'aniline. Le résidu dans ce dernier cas (0,003 tout au plus) ne troublait pas l'eau de chaux. On a apporté en conséquence une légère correction à la compressibilité en supposant que ce résidu était de l'air.

Ammoniac. — Réaction du sulfate d'ammonium cristallisé sur la chaux vive.

Le gaz traverse, avant d'être recueilli, une colonne de chaux vive et une autre de potasse concassée (fondue spécialement). Traité par l'eau, il laisse un résidu à peine appréciable.

Monométhylamine. — Dans un tube de verre de 2^{cm} de diamètre, fermé à l'une de ses extrémités, on chauffe légèrement (sur une rampe à gaz) un mélange de chlorure de méthylammonium et de chaux vive en grand excès.

Purification et essai comme pour le précédent.

Oxyde de méthyle. — On fait réagir 75^{gr} d'alcool méthylique pur sur 100^{gr} d'acide sulfurique concentré, entre 110° et 125°.

Le ballon, chauffé au bain-marie (solution de $CaCl^2$), est surmonté d'un réfrigérant ascendant. Le gaz traverse ensuite une colonne de ponce potassique, un barboteur à potasse, de la potasse concassée, puis deux tubes à anhydride phosphorique.

Il est absorbé rapidement et sans résidu appréciable par l'acide sulfurique concentré.

Chlorure de méthyle. — On laisse tomber un mélange d'une partie d'alcool méthylique avec trois parties d'acide sulfurique concentré sur deux parties de sel marin fondu. On chauffe au bain-marie avec réfrigérant ascendant. Après un abondant lavage à l'eau, le gaz est traité par la potasse et l'anhydride phosphorique, comme l'oxyde de méthyle.

Chlorure d'éthyle. — Nous nous sommes contenté de distiller le chlorure liquide que l'on trouve dans le commerce enfermé dans des tubes de verre (destiné à produire l'anesthésie locale). Après une expérience faite sur ce gaz, dont la pureté pouvait laisser à désirer, il ne nous a point paru intéressant de chercher à l'obtenir plus pur.

VI. — LOI DES VOLUMES MOLÉCULAIRES.

1. Volumes moléculaires.

La connaissance exacte des densités de l'oxygène et de l'hydrogène, d'une part, et de la composition en poids de l'eau, d'autre part, permet d'examiner de plus près la composition en volumes de celle-ci.

Si x et y désignent les volumes d'hydrogène et d'oxygène (mesurés à 0° et 76^{cm}) qui s'unissent pour former de

l'eau, on a

$$\frac{x \times 0,06948}{y \times 1,10523} = \frac{2 \times 1,0076}{16},$$

d'où

$$\frac{x}{y} = 2,0035.$$

D'après cela, la loi de Gay-Lussac semblerait n'être qu'une loi approchée. Mais poursuivons.

On peut exprimer ce résultat en disant que les volumes moléculaires de l'hydrogène et de l'oxygène sont entre eux dans le rapport 1,0017.

On est amené à se demander si les différences qui existent entre les volumes occupés par la molécule-gramme des divers gaz à 0° et 76^{cm} par exemple, ont ou non quelque chose de systématique. Or, d'après les nombres (densités et masses moléculaires) qui étaient classiques au début de mes recherches, ces volumes moléculaires varieraient dans le rapport de 1 à 1,013 environ (et même 1,022 pour HCl) sans que l'on pût soupçonner aucun lien entre cette variation et les données critiques, ni aucune autre constante physique des gaz.

Mais on remarque d'abord que l'écart trouvé tout à l'heure est dans le sens que font prévoir les résultats de Regnault sur la compressibilité de l'hydrogène et de l'oxygène, ces deux gaz s'écartant en sens contraires de la loi de Mariotte dans ces conditions. A mesure que je poursuivis la recherche des densités, je vis disparaître ou s'atténuer les écarts que je considérais comme anormaux : les volumes moléculaires des divers gaz à 0° et 76^{cm} diminuaient à peu près régulièrement à mesure que leur point critique était plus élevé.

M'appuyant sur la notion si féconde d'*états correspondants,* j'énonçai, dès 1893 ([1]), comme très probable,

([1]) Conférence faite au laboratoire de M. Friedel. Carré, éditeur.

la loi suivante : *A des températures et sous des pressions correspondantes, les volumes moléculaires des divers gaz rapportés à l'un d'eux supposé parfait sont égaux.*

Le principe d'Avogadro-Ampère devient ainsi une loi limite, et il en est de même de la loi de Gay-Lussac.

Mes expériences ultérieures ont justifié mes prévisions en général.

Soient M et M' les masses moléculaires de deux gaz, D et D' leurs densités, dans des conditions identiques, par rapport à un troisième gaz, l'air par exemple. Par analogie avec la densité relative $d = \frac{D}{D'}$, j'appelle *poids moléculaire relatif* le rapport $m = \frac{M}{M'}$.

Je conviens de rapporter les densités à un gaz fictif qui suivrait la loi de Mariotte dans les limites de mes expériences et de mes applications, et posséderait en conséquence un coefficient de dilatation unique et constant ω. D'ailleurs, pour fixer les idées, je lui attribue le poids moléculaire 32.

J'appelle enfin, par abréviation, *volume moléculaire* le rapport $\varphi = \frac{m}{d}$.

La loi fondamentale qui a fait l'objet de cette longue étude, et qui a déjà reçu de nombreuses applications, peut alors s'énoncer ainsi : *Dans des conditions correspondantes, les gaz d'un même groupe ont le même volume moléculaire.*

Pour établir expérimentalement cette loi, il fallait connaître :

1° Les densités d'un grand nombre de gaz à 0° et 76^{cm} par exemple;

2° Leur température critique Θ et leur pression critique Π;

3° Leur compressibilité à 0° (273), entre 76^{cm} et $\varepsilon\Pi$, la fraction ε étant la même pour tous les gaz;

4° Leur dilatation sous la pression constante $\varepsilon \Pi$ entre 273 et $n\Theta$, n étant aussi une même fraction pour tous.

Heureusement, j'ai pu simplifier ce programme assez imposant en limitant tout d'abord mes recherches aux gaz dont les données critiques étaient connues ou supposées telles. Je fus cependant amené à déterminer, en outre, celle de l'hydrogène phosphoré, et à redéterminer celles des acides chlorhydrique et sulfhydrique.

D'autre part, le nombre des gaz que l'on peut préparer à l'état de pureté est assez restreint. Il est utile de connaître les densités à $\frac{1}{5000}$ près de leur valeur et, malgré tous mes soins, je n'ai pu m'assurer de cette précision qu'avec dix gaz; je ne suis pas sûr de l'avoir atteinte pour deux autres (H^2S et Cl) qui figurent dans mon Tableau.

J'avais compté d'abord utiliser les résultats de Regnault relatifs à la compressibilité; mais je fus vite désabusé. Non seulement les résultats relatifs à un même gaz présentent quelquefois des discordances énormes, mais d'autres me semblèrent *a priori* tout à fait invraisemblables (l'oxyde de carbone, par exemple, serait presque aussi compressible que le protoxyde d'azote!). Je me suis donc vu obligé de reprendre cette étude sur les gaz dont j'avais déterminé la densité; je l'ai étendue ensuite, ainsi que je l'ai dit plus haut, à tous les gaz dont on connaissait les données critiques.

Quant aux coefficients de dilatation dont j'avais besoin, ils faisaient à peu près complètement défaut. Leur détermination aurait été fort longue et aurait d'ailleurs présenté les plus grandes difficultés, eu égard aux limites de température et aux pressions. Nous verrons comment j'ai pu m'en dispenser et calculer, au contraire, les coefficients de dilatation des gaz dans des conditions variées, en m'appuyant sur les résultats obtenus d'autre part et sur la loi précédemment énoncée, considérée comme un *principe*.

2. LOIS RELATIVES A LA COMPRESSIBILITÉ.

Soient deux gaz G_1, G_2 qui, dans des états correspondants, ont, ainsi que nous le disions plus haut, le même volume moléculaire. Faisons passer G_1 de la pression $\varepsilon\Pi_1$ à la pression $\varepsilon'\Pi_1$, et G_2 de $\varepsilon\Pi_2$ à $\varepsilon'\Pi_2$. Les volumes moléculaires doivent demeurer égaux. Or ils deviennent

$$v'_1 = \frac{v_1}{1+\mathcal{E}_1}, \qquad v'_2 = \frac{v_2}{1+\mathcal{E}_2},$$

$\mathcal{E}_1$ et $\mathcal{E}_2$ étant les écarts respectifs de ces gaz entre les pressions considérées. On doit donc avoir $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}_2$, c'est-à-dire

$$A_1(\varepsilon' - \varepsilon)\Pi_1 = A_2(\varepsilon' - \varepsilon)\Pi_2,$$

A_1 et A_2 correspondant respectivement aux limites $\varepsilon\Pi_1$ et $\varepsilon'\Pi_1$, $\varepsilon\Pi_2$ et $\varepsilon'\Pi_2$. On a donc, en général,

$$A\Pi = \text{const.};$$

ou, en vertu de la relation (7) :

$$\Pi\left[\mathcal{A}_\pi + (2b - a^2)\left(\frac{\varepsilon+\varepsilon'}{2} - \frac{1}{76}\right)\Pi + a^2\frac{\varepsilon'-\varepsilon}{2}\Pi\right] = \text{const. } (^1).$$

Cette condition devant être réalisée pour toutes les valeurs de ε et ε', on doit avoir séparément

$$(9) \qquad \Pi\mathcal{A}_\pi = \text{const.},$$

$$(10) \qquad b\Pi^2 = \text{const.}$$

Il semble, au premier abord, qu'à ces deux conditions s'en ajoutent deux autres; mais il apparaît immédiatement qu'elles ne sont pas distinctes des précédentes, si l'on tient compte de ce que a s'est introduit dans la formule (7) à

(1) Je rappelle qu'en effet $\pi = \frac{1}{76}\Pi$. Dans les formules suivantes, il importe peu d'employer π ou Π.

la place de $\mathcal{A}_\pi$, en raison des approximations faites lors de son établissement.

Ces dernières relations ne peuvent certainement pas être établies ou vérifiées par l'expérience; car il est impossible de déterminer les coefficients de la formule (1) avec une précision suffisante, à des températures les unes très élevées, les autres très basses, formant un système de températures correspondantes pour les divers gaz.

Il semble donc que ces nouvelles ressources soient aussi peu utilisables pour notre objet que la détermination directe des densités. Mais voici par quel artifice j'ai pu tourner la difficulté.

3. Conséquences.

Première conséquence. — Déterminons les volumes moléculaires des divers gaz à 0° et à des pressions correspondantes. Il est clair que φ doit être d'autant plus petit que la température critique est plus élevée. On prévoit, d'après les résultats obtenus par Regnault, que la courbe

$$y = (1 - \varphi_\pi)10^4 = f(\theta) \tag{11}$$

tournera sa concavité vers l'axe des y.

Il suffit, pour connaître le volume moléculaire de chaque gaz sous la pression de π^{cm}, de connaître approximativement A_{76}^{π} à 0°. Mes premières expériences sur la compressibilité, exécutées à des températures voisines de 0°, donnaient ce coefficient avec une exactitude suffisante pour cet objet. Mieux vaut cependant le calculer au moyen des formules que nous obtiendrons plus loin (p. 82). Quoi qu'il en soit, on a très sensiblement

$$\varphi_\pi = \varphi_{76} - A_{76}^{\pi}(\pi - 76).$$

Or, en portant sur un papier quadrillé mes données expérimentales, je vis qu'en effet la plupart des points se

plaçaient assez nettement sur une courbe unique : mais il y avait exception pour HCl et AzH^3 dont les points figuratifs se plaçaient notablement trop haut. Je trouvai plus tard que celui de H^2S était, au contraire, trop bas.

L'exception présentée par l'acide chlorhydrique n'était qu'apparente, et tenait à ce que sa pression critique était mal connue ([1]); les deux autres sont confirmées par l'étude de la compressibilité.

Deuxième et troisième conséquence. — On sait que la compressibilité des gaz en général, représentée ici par le coefficient A, diminue à mesure que la température T s'élève. Si donc les relations (9) et (10) sont exactes, c'est-à-dire si les expressions qu'elles renferment ne dépendent que du rapport $\chi = \frac{\Theta}{T}$, elles doivent augmenter avec Θ, pour une même température T. Dans cette condition, les expressions

$$(12) \qquad z = \pi \mathcal{A}_\pi . 10^4 = f_1(\Theta),$$

$$(13) \qquad u = b\pi^2 . 10^4 = f_2(\Theta)$$

sont des fonctions croissantes de Θ.

C'est en vue de la vérification de la formule (12) que j'ai entrepris l'étude de la compressibilité à la température constante de 16°. Voici quels en ont été les résultats.

Pour la plupart des gaz étudiés, z_{16}, tel qu'il est fourni par les expériences, est bien représenté par la formule empirique provisoire

$$(14) \qquad z = m(\Theta - 98)^2 - n(\Theta - 98)^3 + p(\Theta - 98)^4,$$

([1]) 86 atmosphères d'après M. Dewar, 96 atmosphères d'après MM. Vincent et Chappuis. Nous avons trouvé ultérieurement, M. Sacerdote et moi, 83 atmosphères (*voir* p. 44).

dans laquelle

$$m = 135.10^{-5}, \qquad n = 338.10^{-8}, \qquad p = 145.10^{-10}.$$

Pour le gaz ammoniac et le chlorure de méthyle, le produit $\pi \mathcal{A}_{\pi}.10^4$ est supérieur d'environ 16 pour 100 à la valeur z donnée par cette formule. Au contraire, pour PH^3 et H^2S, le nombre expérimental n'est que les 0,84 environ du nombre calculé. Quant à l'acide chlorhydrique, il rentre dans le cas général, si l'on admet pour sa pression critique 83 atmosphères et non 86 ou 96 atmosphères.

Formation de trois groupes. — On voit par là que, conformément à l'opinion de plusieurs savants, le théorème des états correspondants n'est pas absolument général, mais qu'il exige la répartition des corps en groupes qui s'y conforment respectivement.

Notre étude de la compressibilité conduit à la formation de trois groupes au moins, dont l'un, de beaucoup plus nombreux, est nettement caractérisé par l'observance des formules (11) et (12). Nous lui attribuerons l'épithète de *normal*.

Le deuxième groupe, représenté par AzH^3 et CH^3Cl, renferme des gaz plus compressibles que les premiers, et dont les volumes moléculaires sont, par suite, plus petits dans des états correspondants ; le méthane m'a paru faire partie de ce groupe, et, par analogie, j'y ai ajouté l'éthane.

Le troisième groupe, représenté par PH^3 et H^2S, renferme, au contraire, des gaz moins compressibles que les normaux, et, par suite, de volume moléculaire plus grand. Par ce dernier caractère, le chlore rentre dans ce groupe.

Quant à l'équation (13), la détermination du coefficient b est trop incertaine, surtout entre les limites de pression

de nos expériences (1 et 2 atmosphères), pour que l'on puisse en tirer un argument pour ou contre notre loi. Cela serait d'ailleurs superflu. Mais inversement, la notion qu'elle apporte permet de fixer d'une manière plus probable les valeurs de b.

En effet, d'une part, b ne doit dépendre, pour les gaz normaux, que du rapport χ. D'autre part, Regnault a observé que b est < 0 pour les gaz étudiés bien au-dessus de leur point critique, et > 0 dans le cas contraire.

Des expériences plus récentes, notamment celles de M. Amagat sur l'anhydride carbonique, semblent montrer que b s'annule, aux pressions moyennes, au voisinage d'une température pour laquelle $\chi = 0,8$.

Guidé par ces indications, j'ai trouvé que les valeurs positives de b, tirées de la formule

$$(15) \qquad b\pi^2.10^4 = u = 13(\chi^2 - \chi) + 2,$$

s'éloignent peu de celles fournies par l'expérience, tantôt dans un sens tantôt dans l'autre ([1]). Ce sont ces valeurs calculées que j'ai employées dans mes calculs ultérieurs aussi bien que pour la réduction définitive des nombres expérimentaux.

([1]) Cette formule, dont la simplicité exclut toute prétention à l'exactitude, donne, comme il convient, des valeurs < 0 pour $\chi < 0,8$. Mais les valeurs calculées pour les gaz très éloignés de leur point critique, comme l'azote, sont notablement plus grandes que celles données par l'expérience. Il est bon de dire que, dans toutes nos applications, il sera permis de négliger b pour $\chi < 0,8$.

Cette formule donne $b = 0$ pour $T = \infty$. Ce résultat, bien qu'acceptable, ne paraît pas devoir fixer l'attention. Enfin, il est clair que cette formule, ou toute autre plus exacte, perdrait tout sens en dehors des limites où la compressibilité est bien représentée par la formule (1) à deux termes (en dehors de ces limites, b serait fonction de P). Mais les applications que nous avons ici en vue nous laissent libre de ce souci.

Pour les gaz de la deuxième série, j'ai majoré u, et par suite b dans le rapport $\overline{1,16}^2 = 1,35$; pour ceux de la troisième, j'ai opéré de même la réduction dans le rapport $\overline{0,84}^2 = 0,70$, en raison du rapprochement établi entre b et a^2 par les formules (5) à (7).

4. Compressibilité a diverses températures et a diverses pressions.

Grâce au principe des états correspondants, la série unique des expériences faites au voisinage d'une même température (16° par exemple) permet de calculer la compressibilité des gaz à une autre température T quelconque. En effet, z prend à T° la valeur qui convient à 16° (c'est-à-dire 289° absolus) à un autre gaz du même groupe dont la température critique serait

$$\theta' = \frac{289}{T} \times \theta = 289\chi.$$

Il suffit donc de remplacer dans la formule (14) Θ par 289χ, ce qui donne, après développement,

$$z = 101,1\chi^4 - 218,8\chi^3 + 265,5\chi^2 - 120,4\chi + 17,5.$$

Mais, en utilisant pour la réduction des expériences les valeurs de b calculées plus haut et le coefficient de température $\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial T}$ donné par la formule (21) et inscrit dans le Tableau ci-après, j'ai été amené à modifier légèrement les coefficients :

$$(16) \qquad z = 101,4\chi^4 - 220\chi^3 + 266\chi^2 - 119\chi + 16,9.$$

Résultats des expériences faites à 16°. — On jugera de la qualité de cette formule en comparant les nombres calculés (z) aux nombres expérimentaux ($\pi \mathcal{A}_\pi . 10^4$).

Gaz.	$\pi \mathfrak{b}_\pi . 10^4$.	ϖ.	$\frac{\partial \mathfrak{b}}{\partial T}$.
Az	1,1	1,0	0,10
CO	1,4	1,5	0,11
O	4,1	3,9	0,13
AzO	7,9	8,0	0,16
C^2H^4	41	41,9	1,0
CO^2	54	54,5	0,9
Az^2O	57	57,9	1,0
C^2H^2	60	58,1	1,1
HCl	68,4	68,5	1,0
Cy	144,2	146,2	3,3
$(CH^3)^2O$	155,5	154,9	3,7
$(CH^3)AzH^2$	195	197,1	3,9
SO^2	199	198,5	3,5
C^2H^5Cl	262	254,4	6,6
AzH^3	182	180,8	2,2
CH^3Cl	195	200,4	3,8
PH^3	60	58,2	1,1
H^2S	90	96,2	1,4

On pourrait se déclarer très satisfait de la concordance pour les quatorze premiers gaz (série normale); mais la précision des expériences permet d'être plus exigeant, sauf en ce qui concerne le chlorure d'éthyle, qui n'était pas suffisamment pur.

En admettant comme exactes la température critique de l'acétylène et les données critiques des gaz voisins (CO^2, Az^2O et HCl), on est porté à attribuer à ce gaz la pression critique 66 atmosphères au lieu de 68. On sait, en effet, qu'en général la présence d'impuretés élève la pression critique. J'ai admis, dans la suite, 67 atmosphères.

Pour le cyanogène, au contraire, on serait porté à prendre une pression critique plus élevée, si l'observation précédente ne s'y opposait. Peut-être conviendrait-il d'adopter 123° au lieu de 124° pour la température critique (centig. ord.)?

La pression critique de l'oxyde de méthyle n'a pas

encore été déterminée directement. Je l'ai calculée de manière à satisfaire à la formule (16), c'est-à-dire en admettant que ce corps fît partie de la série normale. On trouve 59 atmosphères.

Remarque I. — Les formules (14) et (16) ne sont pas applicables à l'hydrogène. La première ne convient en effet que pour $\Theta > 98$, et la deuxième, en conséquence, pour les températures inférieures à celle où le gaz considéré suit la loi de Mariotte.

Je suis porté à croire que l'hydrogène appartient à la série normale; la courbe représentée par la formule (14) est bien, comme l'indique cette formule, tangente à l'axe des Θ et présente une inflexion à l'origine pour aller passer par le point figuratif de l'hydrogène. Mais il eût fallu, pour tenir compte de ce fait, employer une formule polynome de degré supérieur, commençant par un terme en $(\Theta - 98)^3$. J'ai préféré laisser de côté l'hydrogène.

Remarque II. — D'après des recherches inédites, M. Amagat est conduit à penser que l'oxygène et l'azote ne font point partie du même groupe. La petitesse du coefficient $\mathcal{A}$ de ces deux gaz ne me permet pas d'avoir sur ce point une opinion ferme; mais cela n'a aucune importance à l'égard des applications que j'ai en vue.

Calcul des divers coefficients. — Les formules (5) à (8) permettent de calculer maintenant les divers coefficients dont on peut avoir besoin. Soit, par exemple, le coefficient vrai $\mathcal{A}$ sous la pression P centimètres à la température T°. On a, en désignant par e le rapport $\frac{P}{\pi}$:

$$(6\ ter) \qquad \mathcal{A}_P = \frac{10^{-4}}{\pi}[z + (e-1)(2u + z^2 . 10^{-4})] \text{ (}^1\text{)}.$$

(1) z et u étant exprimés en fonction de χ, on peut sans inconvénient supprimer les indices. — Il est bien entendu que les valeurs de z et u, fournies par les formules (15) et (14), doivent être multipliées par les facteurs convenables pour les gaz n'appartenant pas à la série normale.

On en déduit l'expression suivante, employée plus loin, du produit de la pression par le coefficient de compressibilité isotherme :

$$(17) \qquad P\mu = 1 + e.10^{-4}[z + (e-1)(2u + z^2.10^{-4})].$$

Compressibilité des divers gaz à 0°. — Il est commode, pour certaines applications, d'avoir une formule qui représente la compressibilité des divers gaz, à 0° par exemple, en fonction de leur température critique Θ. Dans cette formule, du type (14), le nombre 98 sera remplacé par 93, qui est la température correspondante :

$$\frac{98}{273+16} = \frac{93}{273}.$$

On aura donc

$$(18) \qquad z_0 = m'(\Theta - 93)^2 - n'(\Theta - 93)^3 + p'(\Theta - 93)^4.$$

On obtient des résultats très satisfaisants en donnant aux coefficients les valeurs

$$m' = 15.10^{-4}, \qquad n' = 4.10^{-6}, \qquad p' = 183.10^{-10}.$$

Mais il est préférable de s'en tenir à la formule (16).

5. Simplification de l'étude d'un gaz.

En possession de ces formules, qui ont l'avantage bien connu de corriger, dans une certaine mesure, les erreurs accidentelles des expériences, on peut se borner, pour le calcul des divers coefficients relatifs à la compressibilité d'un gaz, à considérer *deux déterminations* seulement de l'expression $\frac{PV}{1+\alpha t}$ pour des pressions aussi différentes que possible et des *températures très voisines, sinon iden-*

tiques [1], chacune d'elles étant formée de plusieurs séries d'observations bien concordantes.

En effet, d'une part, la formule (15) dispense d'une troisième détermination ayant pour but de faire connaître b, et, d'autre part, on calcule la variation de z pour une variation de température δT (de part et d'autre d'une certaine température moyenne T) au moyen de la formule facile à trouver :

$$(19) \qquad \delta z = -\frac{\delta T}{T}[405,6\chi^4 - 660\chi^3 + 532\chi^2 - 119\chi].$$

On en déduit, par exemple, la variation par degré de $\mathcal{A}_\pi$ (en millionièmes) :

$$(20) \qquad \delta\mathcal{A} = -\frac{405,6\chi^4 - 660\chi^3 + 532\chi^2 - 119\chi}{\pi T . 10^{-2}}.$$

On tiendra compte, bien entendu, des observations faites à propos de z et u, si l'on aperçoit après coup que le gaz étudié n'appartient pas à la série normale, pour laquelle nos diverses formules sont établies.

6. Données numériques.

Le Tableau suivant renferme quelques-uns des coefficients que j'ai été amené à calculer pour les gaz dont les données critiques sont aujourd'hui connues.

θ est la température critique centigrade.

Les A et $\mathcal{A}$ sont multipliés par 10^6, les b par 10^8.

---

(1) Cette condition est imposée par la connaissance très imparfaite du coefficient de dilatation α. Je donnerai plus loin un Tableau comprenant plusieurs séries de ces coefficients; mais il faudrait connaître ici α pour chaque gaz étudié, pour chaque température t et pour chaque pression P. Le calcul est facile, mais fastidieux.

Il faut remarquer d'ailleurs que si la température t était tout à fait invariable, la connaissance de α deviendrait inutile.

Gaz.	Données critiques.		Compressibilité à 0°.					Compressibilité à 100°.		
	$\theta°$.	π^{atm}.	ϖ.	$\mathcal{A}_\pi$.	b.	A_π^{76}.	A_{76}^{152}.	ϖ.	b.	A_{76}^{104}.
H.........	—234	20	»	—6	»	—6	—6	»	»	—11
Az.........	—146	35	1,6	+5	»	+5	+5	0	»	0
CO.......	—139,5	35,5	2,2	6	»	+6	6	0,03	»	0
O.........	—118,8	50,8	5,3	10	»	10	10	0,6	»	2
AzO......	— 93,5	71,2	10	14	»	14	14	2	»	3
C^2H^4.....	+ 10	51	52	101	9	103	123	17	»	34
CO^2......	+ 31	77	67	87	6	87	91	22	»	29
Az^2O.....	36,4	73,1	71	96	7	97	103	24	»	32
C^2H^2......	37.	67	71	106	8	107	114	24	»	36
H Cl......	52,2	83	85	102	7	102	107	28	1	35
Cy........	124	61,7	183	295	28	300	326	57	7	96
$(CH^3)^2O$..	129,6	59	194	329	34	335	368	60	9	109
CH^3AzH^2..	155	72	249	346	26	347	370	74	9	106
SO^2.......	155,6	78,9	251	316	22	316	334	75	7	97
$(CH^3)^3Az$..	160,5	41	263	640	84	670	756	78	26	213
$(CH^3)^2AzH$.	163	56	269	480	46	490	534	79	15	152
CH^4.......	— 81,8	54,9	15	27	»	27	27	3,4	»	6
C^2H^6......	+ 35	45,2	81	179	25	186	214	27	»	60
AzH^3......	131	113	228	202	12	198	204	70	3	61
CH^3Cl....	141,5	73	253	346	30	347	372	76	8	107
PH^3.......	52,8	64	72	112	9	113	122	24	1	38
H^2S......	100	90	120	133	8	132	137	38	2	42
Cl........	146	93,5	192	204	11	202	210	57	3	61

7. Application.

Température à laquelle chaque gaz suit la loi de Mariotte [1]. — Les formules établies plus haut permettent de calculer la température à laquelle un certain gaz, dont on connaît les constantes critiques, présente une certaine compressibilité sous une pression donnée.

---

[1] Conformément à un usage assez répandu, j'ai désigné par des petites lettres les températures centigrades comptées à partir de la glace fondante, et par des grandes les températures absolues.

Il est particulièrement facile de dire à quelle température τ^0 ce gaz suit la loi de Mariotte *à la pression* π *centimètres*, c'est-à-dire au voisinage de la pression atmosphérique.

C'est en effet celle qui correspond à la température critique comme 0° correspond à — 180°C.

$$\frac{273+\tau}{\theta} = \frac{273}{93}.$$

J'ai inscrit les valeurs de τ dans le Tableau de la page 100. On verra que l'azote et l'oxyde de carbone suivent la loi de Mariotte vers 100°, ainsi que l'a observé autrefois M. Amagat sur le premier de ces gaz. L'acide carbonique ne la suit que vers 600°.

Ce résultat peut paraître au premier abord en opposition avec les observations de M. Amagat, d'après lesquelles ce gaz ne présenterait à 300° qu'un écart insignifiant.

En réalité, cet écart est à peu près celui de l'air à la température ordinaire; mais il faudrait, pour le mettre en évidence d'une manière certaine, repérer la température (voisine de 300°) à moins de 0°,02 près, ce qui me paraît bien malaisé.

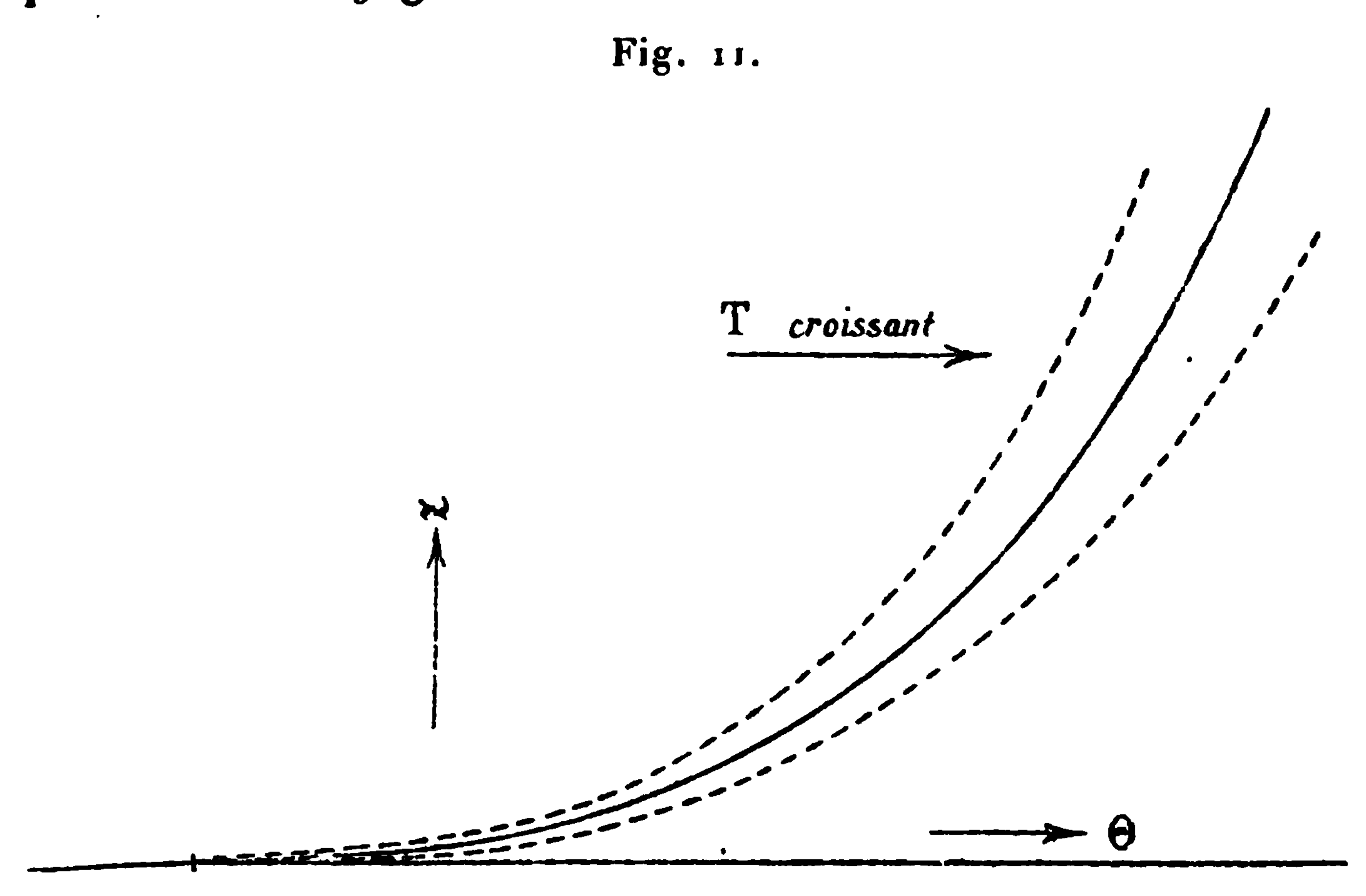
Il est facile de se rendre compte, d'après ce qui précède, de ce qui arrive si, après avoir dessiné la courbe $z = f(\theta)$ pour une certaine température T et un certain système de pressions correspondantes (c'est-à-dire pour une certaine valeur de ε), on fait varier T ou ε.

Dans le premier cas, à mesure que T augmente, la courbe s'abaisse vers l'axe des θ, et son point de contact avec celui-ci se déplace dans le sens des θ croissants (*fig.* 11).

Dans le deuxième cas, la courbe pivote en se déformant autour d'un point d'abscisse $\theta_1 = 0{,}8\,T$ environ, la déformation étant de beaucoup la plus grande du côté des θ élevés. Si ε croît, la courbe se relève de ce côté et s'abaisse légèrement de l'autre, de sorte que le point de contact avec

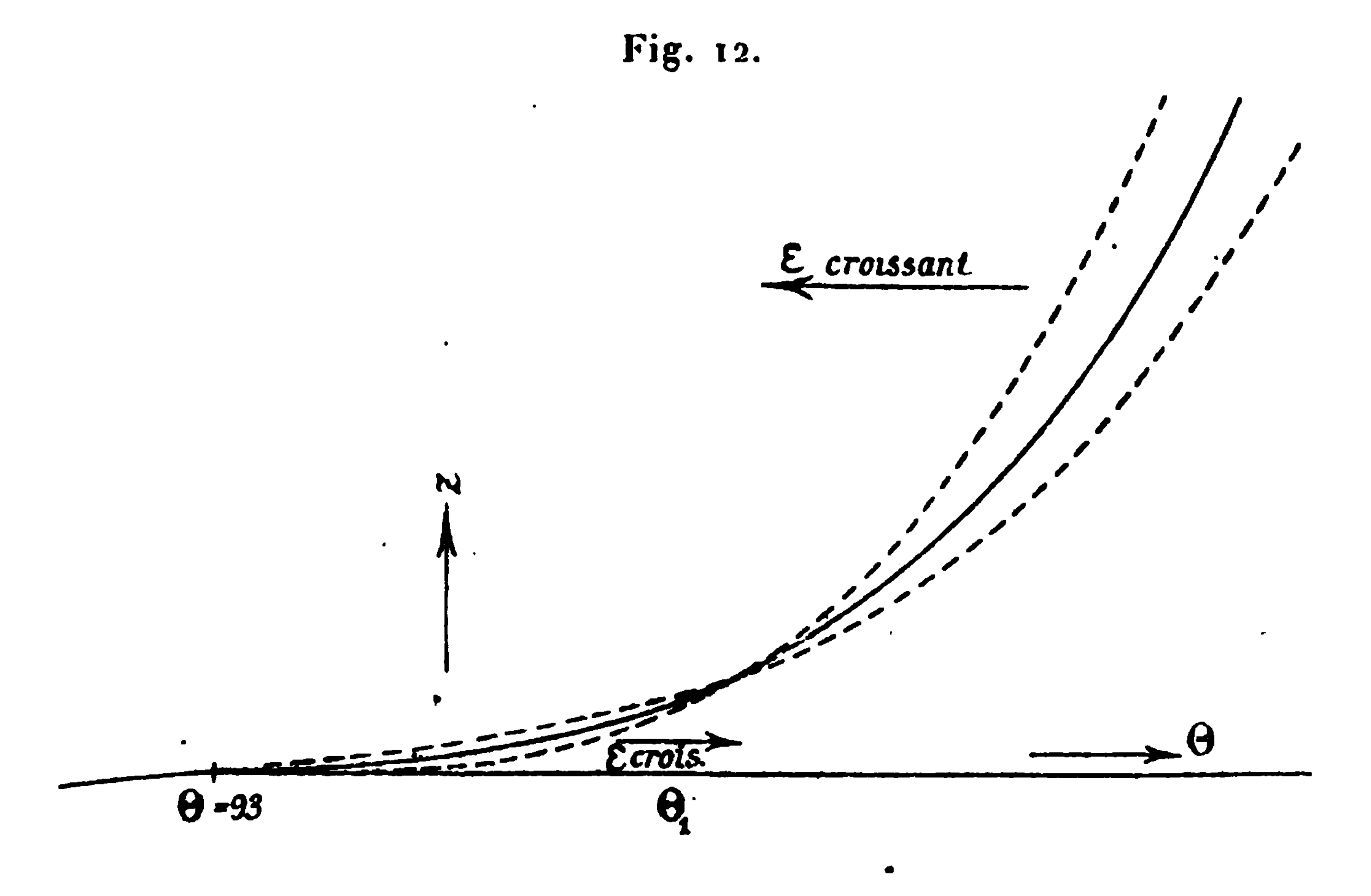
l'axe s'avance encore, dans la direction positive. C'est ce que montre la *fig.* 12.

Fig. 11.



Parmi les conséquences qui s'en dégagent, je ne veux noter que celle-ci : pour les gaz qui se compriment plus

Fig. 12.



que ne le voudrait la loi de Mariotte, la température τ est d'autant plus basse que la pression est plus forte.

VII. — VOLUMES MOLÉCULAIRES EN GÉNÉRAL ET DENSITÉ DES GAZ (¹).

Volumes moléculaires à 0° *et* π *centimètres.* — Le volume moléculaire d'un gaz par rapport à l'oxygène normal est par définition

$$\varphi_1 = \frac{M}{32} \times \frac{1,1052}{D},$$

M étant son poids moléculaire dans notre système usuel (o = 16) et D sa densité par rapport à l'air.

Pour obtenir le volume moléculaire à la pression π centimètres, non plus par rapport à l'oxygène réel, mais par rapport à un gaz parfait ayant même masse moléculaire et aussi même densité normale, il faut diviser φ_1 par

$$1 + A_{76}^{\pi}(\pi - 76).$$

Cela revient sensiblement à ajouter le terme correctif

$$\gamma = A_{76}^{\pi}(76 - \pi).$$

On a ainsi

$$\varphi_2 = \varphi_1 + \gamma.$$

J'ai dessiné la courbe $y_2 = f(\Theta)$ ayant pour ordonnée

$$y_2 = (1 - \varphi_2)10^4.$$

A la température absolue 93° (qui serait, d'après ce qui précède, le point critique d'un gaz réel suivant la loi de Mariotte à 0°, au voisinage de la pression π centimètres) correspond l'ordonnée -7. Nous devons donc attribuer au gaz parfait fictif une masse spécifique inférieure de

(¹) Pour abréger, j'appellerai *pression normale* celle qu'exerce *à Paris* une colonne de $0^m,76$ de mercure à 0°. J'appellerai *gaz normal* celui mesuré sous cette pression et à 0°.

$\frac{7}{10000}$ à celle de l'oxygène, et augmenter de 7 unités les ordonnées de la courbe provisoire.

J'ai inscrit dans la sixième colonne du Tableau suivant les valeurs de

$$y = (1 - \varphi)\,10^4 = 10007 - \varphi_2.$$

On verra qu'elles sont suffisamment bien représentées, pour tous les gaz de la série normale, par la formule

$$(21)\quad y = 122.10^{-5}(\theta - 93)^2 - 155.10^{-8}(\theta - 93)^3 + 13.10^{-9}(\theta - 93)^4.$$

J'ai ensuite calculé, au moyen de cette formule, les y des gaz dont je n'ai pas déterminé la densité.

Parmi les gaz plus compressibles, l'ammoniac seul a été examiné. Son y est supérieur de 16 pour 100 à celui d'un gaz normal qui aurait même point critique. J'ai admis, faute de mieux, qu'il en était de même pour les trois autres.

Parmi les moins compressibles, les y de H^2S et de Cl (en adoptant les données critiques de M. Knietsh) sont les 0,93 environ de ceux que donne la formule (21). J'ai admis le même rapport pour PH^3 (1).

Volumes moléculaires en général. — Traitons l'équation (21) comme nous avons traité l'équation (14), et nous obtenons pour représenter y à toute température, toujours sous la pression π centimètres (gaz normaux seulement),

$$(22)\qquad y = 72\chi^4 - 130\chi^3 + 173\chi^2 - 83\chi + 12,3.$$

On passe aisément de là à l'expression générale du volume moléculaire à T° sous la pression p centimètres [*voir* formules (8), (12) et (13)]

$$(23)\quad \varphi = \frac{1 - y.10^{-4}}{1 + A_\pi^p(p - \pi)} = \frac{10^4 - y}{10^4 + (e-1)z + (e-1)^2 u}.$$

(1) J'avais pensé que les y et les z, qui sont majorés dans le même rapport pour les gaz de la deuxième série (par rapport à la première), seraient aussi réduits dans le même rapport pour ceux de la troisième. Les nombres obtenus n'ont pas justifié cette opinion.

Il est clair que les résultats obtenus mériteront moins de confiance si la pression p est très en dehors des limites (1 et 2 atmosphères) entre lesquelles ont été faites les expériences relatives à la compressibilité. Il importe surtout que le terme en u ne soit pas trop grand, à cause de l'incertitude qu'il présente (*voir* formule 15). Toutefois j'ai obtenu plusieurs vérifications remarquables à des pressions les unes très faibles, les autres très élevées.

Volumes et masses spécifiques, et densités en général. — D'après la définition de φ, le volume spécifique v d'un gaz est donné par la formule

$$(24) \qquad Mpv = RT\varphi,$$

dans laquelle R est une constante absolue, commune à tous les gaz. D'après mes expériences, et en attribuant à l'oxygène la masse moléculaire 32, on a

$$R = 8319.10^4 \qquad \text{C.G.S.},$$

ou si l'on préfère compter les pressions en centimètres de mercure :

$$R' = 6237,2.$$

On a donc

$$(25) \qquad v = \frac{RT}{Mp} \frac{10^4 - y}{10^4 + (e-1)z + (e-1)^2 u}.$$

L'inverse est la masse spécifique à T° sous la pression p.

On en déduit la densité D par rapport à un gaz de masse moléculaire M'

$$(26) \qquad D = \frac{M}{M'} \frac{10^4 - y'}{10^4 - y} \frac{10^4 + (e-1)z + (e-1)^2 u}{10^4 + (e'-1)z' + (e'-1)^2 u'}.$$

Mais il est d'usage de considérer le gaz de référence comme suivant la loi de Mariotte à partir des conditions normales, ce qui revient à lui attribuer un volume moléculaire φ'_0 constamment égal à celui qu'il a dans ces conditions.

On a donc simplement

$$(26\,bis)\qquad D = \frac{M}{M'}\varphi'_0\,\frac{10^4 + (e-1)z + (e-1)^2 u}{10^4 - y}.$$

En particulier, les densités par rapport à l'air moyen de Paris s'obtiendront en attribuant à $\frac{M'}{\varphi'_0}$ la valeur 28,973.

J'ai calculé suivant cette convention les densités normales, par rapport à l'air, du Tableau suivant (D_{calc}). J'en ai rapproché les densités (D_{anc}) qui étaient classiques au début de mon Travail.

Il est bien entendu que l'air de comparaison contient 232 millièmes de son poids d'oxygène, et que le poids du litre sous la pression d'une barye est $1^{gr},2757$. Mais pour éviter la difficulté créée par la variabilité de composition de l'air, soit en un même lieu, soit en des lieux différents, j'ai proposé de rapporter les densités à l'oxygène, qui paraît être, parmi les anciens gaz permanents, le plus facile à préparer à l'état de pureté et à peser avec précision. J'ai donc inscrit ces densités dans la colonne *d* de mon Tableau. Il me suffit d'ajouter que la masse du litre d'oxygène à 0° sous la pression d'une barye est $1^{gr},4100$.

On trouvera aisément, au moyen de ces renseignements, que le volume occupé par une molécule-gramme d'oxygène normal est $22^{lit},389$; celui de l'hydrogène est $22^{lit},432$, celui du gaz parfait fictif, $22^{lit},405$. La molécule-gramme de ce gaz parfait occuperait donc, à 0°, sous la pression d'une barye, $22^{lit},711$.

Remarque. — Les masses moléculaires adoptées résultent partiellement de mes propres déterminations. Les nombres classiques donneraient lieu à des écarts importants entre les densités calculées et expérimentales. Il en serait de même si l'on prenait pour les poids atomiques les nombres les plus voisins (35,5 pour le chlore).

Gaz.	M.	D_{exp}.	$10^4\varphi_1$.	$10^4\gamma$.	$10007 - \varphi_2$.	y.	D_{calc}.	D_{anc}.	$d = \frac{D}{D_{ox}}$.	$m = \frac{M}{32}$.
H..........	2,0152	0,06948	10017	— 3	— 7	(?)	0,06948	0,06926	0,06287	0,06297
Az..........	28,010	0,9671	10004	+ 2	— 1	1,3	0,9671	(0,9714)	0,8750	0,8753
CO..........	28,004	0,9670	10003	+ 2,5	+ 1,5	1,8	0,9670	0,9678	0,8749	0,8751
O..........	**32**	1,1052	**10000**	+ 2,5	+ 4,5	4,4	1,1052	1,1056	1	1
AzO.......	30,005	»	»	+ 1	»	9	1,0367	1,039	0,9379	0,9377
C^2H^4.......	28,039	»	»	+ 26	»	50	0,975	0,985	0,882	0,8762
CO^2........	44,004	1,5288	9942	— 1	66	66	1,5288	1,5290	1,3832	1,3751
Az^2O.......	44,010	1,5301	9934	+ 3	70	70	1,5302	1,527	1,3845	1,3753
C^2H^2.......	26,024	[0,9056]	»	+ 10	»	70	0,9055	0,92	0,8293	0,8132
H Cl........	36,478	1,2692	9927	— 7	87	84	1,2688	1,256	1,1480	1,1400
Cy.........	52,018	»	»	+ 43	»	180	1,8362	1,8064	1,6613	1,6256
$(CH^3)^2O$...	46,055	»	»	+ 57	»	191	1,631	»	1,476	1,4392
CH^3AzH^2...	31,048	»	»	+ 14	»	242	1,100	1,08	0,995	0,9702
SO^2........	64,056	2,2639	9773	— 9	243	243	2,2639	2,234	2,0483	2,0017
$(CH^3)^3Az$...	59,087	»	»	+ 234	»	255	2,142	»	1,938	1,8465
$(CH^3)^2AzH$.	45,066	»	»	+ 98	»	260	1,613	»	1,459	1,4083
CH^4........	16,035	»	»	+ 6	»	13	0,5545	0,5576	0,5017	0,5011
C^2H^6.......	30,054	»	»	+ 56	»	80	1,052	1,075	0,952	0,9392
AzH^3......	17,028	0,5971	9850	— 73	227	225	0,5969	0,5967	0,5401	0,5321
CH^3Cl.....	50,497	»	»	+ 10	»	248	1,789	1,73	1,619	1,5781
PH^3.......	33,998	»	»	+ 14	»	80	1,1845	1,214	1,0717	1,0624
H^2S........	34,071	1,1895	9892	— 18	134	134	1,1895	1,1912	1,0762	1,0647
Cl.........	70,940	2,491	9836	— 35	207	209	2,4918	2,44	2,254	2,217

Vérifications. — J'ai profité de la préparation de l'acétylène, faite en vue d'étudier sa compressibilité, pour en déterminer la densité. Traité par le chlorure cuivreux, ce gaz laissait un résidu d'environ $\frac{3}{1000}$. Or sa densité était 0,9059. Si l'on admet que le résidu était de l'air, et qu'aucune impureté n'a été absorbée par le chlorure cuivreux, on arrive pour le gaz pur à 0,9056, qui coïncide mieux qu'on ne pouvait l'espérer avec la densité calculée.

L'hydrogène phosphoré fournit une autre vérification remarquable. Mon nombre calculé est la moyenne de ceux que l'on trouve dans les éditions récentes de nos classiques (1,184 et 1,185) [1]. Il est au contraire passablement éloigné de celui de Dumas (1,214) qui figure encore dans les divers recueils de données numériques.

VIII. — COEFFICIENTS DE DILATATION.

En appliquant à nouveau le principe des états correspondants aux gaz pour lesquels il a été justifié, c'est-à-dire aux gaz d'une même série, nous pouvons maintenant calculer les coefficients de dilatation des gaz en général dans toutes les conditions que l'on voudra.

Toutefois, pour éviter tout mécompte, il ne faudra pas trop s'écarter des limites de pression entre lesquelles les formules empiriques ont été établies. Il est clair, d'ailleurs, que l'exactitude des résultats est subordonnée à celle des données critiques.

Il suffit de calculer, pour chaque gaz, les coefficients moyens (α sous pression constante, β à volume constant) entre 0° et t°; on en déduit aisément les formules de dilatation, et de celles-ci tous les nombres dont on peut avoir besoin. Toutefois il m'a paru intéressant de calculer

---

(1) Je n'ai pu savoir à qui l'on doit ces déterminations.

directement les coefficients vrais à o°, afin de ne pas les faire dépendre du nombre de termes adoptés pour les formules, ni du choix des températures t.

En outre, pour plus de généralité, et en vue d'une application ultérieure, je vais établir les formules qui donnent

(27) $$\delta_m = \frac{v' - v}{v(t' - t)}$$

et

(27 *bis*) $$\delta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t}.$$

On passerait aisément de là aux coefficients usuels

(28) $$\alpha_m = \frac{v' - v}{v_0(t' - t)}$$

et

(28 *bis*) $$\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{\partial v}{\partial t}.$$

D'ailleurs, ces deux systèmes se confondent pour $t = 0$.

1. *Coefficient moyen entre* T *et* T', *et coefficient vrai à* T° *sous la pression constante p.* — Le volume moléculaire d'un premier gaz, de température critique Θ, étant φ à T° devient φ' à T'°. D'après le principe admis, φ doit être en même temps le volume moléculaire à T° d'un deuxième gaz dont le point critique est Θ', tel que

$$\frac{\Theta'}{T} = \frac{\Theta}{T'}.$$

On a donc, d'après la définition (27),

$$\varphi' = \varphi \frac{1 + \delta_m(T' - T)}{1 + \frac{1}{T}(T' - T)},$$

car le coefficient δ_m pour le gaz parfait est constamment

égal à $\frac{1}{T}$. On en tire les deux coefficients

$$(29)\quad \left\{\begin{aligned} \delta_m &= \frac{1}{T}\left(1+\frac{\varphi'-\varphi}{\varphi}\,\frac{T'}{T'-T}\right)\\ &= \frac{1}{T}\left(1-\frac{\theta}{\varphi}\,\frac{\varphi'-\varphi}{\theta'-\theta}\right) = \frac{1}{T}\left(1-\frac{\chi}{\varphi}\,\frac{\varphi'-\varphi}{\chi'-\chi}\right),\end{aligned}\right.$$

$$(30)\quad \delta = \frac{1}{T}+\frac{1}{\varphi}\,\frac{\partial\varphi}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(1-\frac{\theta}{\varphi}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\theta}\right) = \frac{1}{T}\left(1-\frac{\chi}{\varphi}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\chi}\right).$$

2. *Coefficient moyen de* 0° *à* t°, *et coefficient vrai à* 0°, *sous la pression* p. — Pour revenir au cas particulier usuel, il suffit de faire dans ces formules $T = 273$ (1) et de calculer φ et φ' qui correspondent respectivement à

$$\chi = \frac{\theta}{273} \qquad \text{et} \qquad \chi' = \frac{\theta}{273+t}.$$

Il est d'ailleurs permis, en général, d'employer pour φ l'expression approchée

$$\varphi = 1 - [y + (e-1)z + (e-1)^2 u]\,10^{-4};$$

ce qui donne, en remarquant que $\frac{\chi}{\chi-\chi'} = \frac{T}{t}$,

$$(31)\quad \alpha'_0 = \frac{1}{273}\left[1+\frac{T}{t}\,\frac{y-y'+(e-1)(z-z')+(e-1)^2(u-u')}{10^4-y-(e-1)z-(e-1)^2 u}\right].$$

$$(32)\quad \alpha_0 = \frac{1}{273}\left[1+\chi\,\frac{\frac{\partial y}{\partial\chi}+(e-1)\frac{\partial z}{\partial\chi}+(e-1)^2\frac{\partial u}{\partial\chi}}{10^4-y-(e-1)z-(e-1)^2 u}\right].$$

---

(1) L'emploi du nombre 273 comme température thermodynamique de la glace fondante donne, comme on le verra, des résultats très satisfaisants. On sait que l'inverse, que nous prenons comme coefficient de dilatation unique ω du gaz parfait, est 3663.10^{-6}. Toutefois il eût peut-être été préférable d'adopter $\omega = 366.10^{-5}$.

Cette dernière formule devient particulièrement simple et sûre dans le cas de $e = 1$, c'est-à-dire si la pression p est égale à π centimètres. On a alors

$$(32\ bis) \qquad \alpha'_0 = \frac{1}{273}\left(1 + \frac{\chi}{10^4 - y}\frac{\partial y}{\partial \chi}\right).$$

C'est pour cette raison que j'ai inscrit, dans le Tableau ci-après, les valeurs de α'_0 en même temps que celles du coefficient vrai α_0 et du coefficient moyen α_0^t sous la pression de 76^{cm}, calculés au moyen des formules (31) et (32).

3. *Coefficient moyen de pression entre* 0° *et* $t°$ (volume constant). — Soit V_0 le volume occupé par une certaine masse gazeuse à 0° sous la pression P_0. Suivant qu'on la portera à $t°$ sous pression constante, ou à volume constant, elle prendra le volume $V = V_0(1 + \alpha t)$, ou la pression $P = P_0(1 + \beta t)$, α et β étant les coefficients moyens correspondants.

La compressibilité de ce gaz à $t°$ entre les pressions P_0 et P est représentée, conformément aux formules (1) et (2), par

$$\frac{VP_0}{V_0P} - 1 = A(P - P_0),$$

A étant le coefficient moyen d'écart à $t°$ entre P_0 et P.

Après substitution et simplifications, on obtient

$$(33) \qquad \alpha - \beta = AP_0\beta(1 + \beta t),$$

$$(33\ bis) \quad \alpha - \beta = e\beta 10^{-4}(1 + \beta t)\{z_t + u_t[2(e - 1) + \beta t]\}.$$

Je rappelle que u peut être négligé quand il est < 0. On a pu négliger aussi a^2.

J'ai calculé les coefficients moyens β_0^{100} sous la pression

initiale de 76^{cm}, au moyen de la formule (33 *bis*), en remplaçant d'abord dans le deuxième membre β par

$$\beta_1 = \alpha - 5.e z.10^{-7},$$

qui est une première valeur très approchée. Il n'y a pas lieu, en général, de procéder à une troisième approximation.

Je ne saurais trop insister, au point de vue de la critique des déterminations expérimentales de α et β, sur l'importance du criterium fourni par la valeur de $(\alpha - \beta)$, dont le calcul présente un haut degré de certitude ([1]).

En particulier, $\alpha = \beta$ si à la température t (supérieure) le gaz suit la loi de Mariotte sous la pression considérée, ce qui arrive sensiblement pour l'azote et l'oxyde de carbone à 100° ([2]).

4. *Coefficient vrai de pression à* 0°. — Ce coefficient s'obtient, comme on le sait, en divisant le coefficient vrai α_0 par le produit $P_0\,\mu$ de la pression et du coefficient de compressibilité, ce qui donne, conformément à la formule (17),

$$(34) \qquad \beta_0 = \frac{\alpha_0}{1 + e\,10^{-4}[z + (e-1)(2u + z^2\,10^{-4})]}.$$

([1]) On peut voir, par exemple, que les $(\alpha - \beta)$ de Regnault sont beaucoup trop grands.

([2]) En réalité, pour ces deux gaz dont la pression critique est faible, le terme en u est < 0, en même temps que z est sensiblement nul à 100°. Il en résulte que $\alpha < \beta$, comme pour l'hydrogène; mais la différence est très faible.

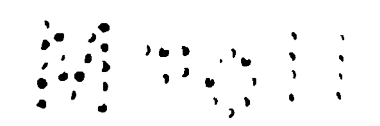


Gaz.	Coefficients vrais à $0^\circ \times 10^6$.			Coefficients moyens entre 0° et $100^\circ \times 10^6$: calculés.		observés.		
	α_π.	α_{16}.	β_{16}.	α.	β.	α.	β.	τ.
H (1).......	3666	3668	3670	3669	3673	3661	3668	— 160
Az.........	3667	3672	3671	3668	3668	»	3668	+ 100
CO.........	3668	3674	3672	3669	3669	3669	3667	120
O..........	3671	3676	3673	3671	3670			180
AzO.......	3677	3678	3674	3674	3673			255
C^2H^4.......	3731	3765	3735	3733	3720			560
CO^2........	3752	3751	3726	3724	3713	3710	3688	620
Az^2O.......	3758	3762	3734	3731	3719	3719	3676	635
C^2H^2.......	3759	3772	3741	3738	3724			635
HCl........	3779	3770	3741	3736	3722			680
Cy.........	3924	3990	3900	3878	3839	3877	3829	890
$(CH^3)^2O$...	3940	4030	3926	3910	3867			910
CH^3AzH^2...	4023	4044	3939	3914	3870			985
SO^2........	4025	4010	3915	3891	3852	3903	3845	985
$(CH^3)^3Az$...	4043	4412	4197	4141	4048			1000
$(CH^3)^2AzH$.	4052	4218	4064	4013	3950			1010
CH^4........	3683	3695	3687	3683	3680			290
C^2H^6.......	3772	3852	3798	3790	3766			630
AzH^3.......	3991	3862	3808	3810	3786	3802		910
CH^3Cl......	4028	4031	3925	3914	3870			945
PH^3........	3774	3791	3758	3752	3737			685
H^2S........	3885	3822	3784	3772	3756			820
Cl.........	3965	3910	3870	3832	3808			950

5. *Comparaison avec les résultats des meilleures déterminations.* — Les divers coefficients inscrits dans le Tableau ci-dessus, à part ceux de la première colonne, sont relatifs à la pression, soit constante, soit initiale, de 76^{cm}.

---

(1) Les coefficients de l'hydrogène paraissent un peu forts; les éléments du calcul sont ici beaucoup moins certains que pour les autres gaz du premier groupe en général. D'ailleurs, il serait préférable, ainsi que je l'ai dit plus haut, d'adopter pour ω la valeur 366.10^{-5}, au lieu de $\frac{1}{273} = 3663.10^{-6}$, que j'ai admise pour me conformer à l'usage.



J'en ai rapproché les nombres de Regnault relatifs à sept gaz, et celui de M. P. Chappuis relatif à l'ammoniac. Les difficultés particulières présentées par ce dernier, et les hypothèses faites à son sujet, pouvaient faire présager un écart beaucoup plus considérable, et j'ai été très satisfait de la concordance.

Parmi les nombres de Regnault, les uns s'accordent avec les miens, soit parfaitement, soit d'une manière satisfaisante; les autres présentent des écarts notables.

Je crois établir que ces écarts sont dus principalement aux erreurs expérimentales de Regnault, en comparant par exemple nos résultats relatifs à l'anhydride carbonique à ceux de M. P. Chappuis.

J'ai calculé à cet effet les coefficients moyens α et β entre 0° et 100° sous la pression (soit constante, soit initiale) de 1^m de mercure. Il suffit pour cela de faire $t = 100$ et de donner à e la valeur convenable dans les formules (31) et (33 *bis*).

Voici les nombres à comparer :

Coefficient.	Calculé.	P. Chappuis.	Regnault.
$\alpha\,10^6$........	3744	3742	»
$\beta\,10^6$........	3728	3724	3701

Remarque. — Tout commentaire serait superflu. Je tiens seulement à dire que je ne me fais pas d'illusion sur la valeur de mes formules en y, z et u, qui ont servi de base à ce calcul. Outre leur caractère purement empirique, elles ont actuellement le défaut de reposer sur l'emploi d'une échelle thermométrique arbitraire, dont le rapport avec l'échelle normale est inconnu : cette échelle est définie par les valeurs assignées aux températures critiques des divers gaz d'après les expériences qui ont semblé les meilleures à ce jour. Les pressions critiques interviennent d'une manière analogue.

L'accord remarquable de mes nombres calculés avec les

résultats expérimentaux de M. Chappuis ([1]) me permet seulement de croire que la plupart de mes coefficients sont approchés à $\frac{1}{1000}$ près de leur valeur (précision déjà bien difficile à atteindre expérimentalement) et que mes formules conduiraient à des résultats aussi exacts que les meilleures expériences, si les coefficients en étaient déterminés au moyen de données critiques mieux connues et rapportées au thermomètre normal.

6. *Formules de dilatation.* — A titre d'exemple, j'ai calculé les formules de dilatation, à partir de 0°, sous la pression constante de 76^cm des anhydrides carbonique et sulfureux. Il suffit à cet effet de donner à t successivement plusieurs valeurs convenablement choisies dans la formule (31).

J'ai constaté qu'une formule à trois termes ne suffit pas à représenter la dilatation, de —50° pour l'un et 0° pour l'autre jusqu'à 200°, avec la précision que comporte le calcul. Les formules suivantes, à quatre termes, donnent satisfaction dans ces limites, et c'est tout ce que l'on demande en général à des formules empiriques.

$$(35) \quad \begin{cases} CO^2 : 10^6\alpha = 3751 - 0{,}477t + 29.10^{-4}t^2 - 83.10^{-7}t^3, \\ SO^2 : 10^6\alpha = 4010 - 1{,}86t + 78.10^{-4}t^2 - 12.10^{-6}t^3. \end{cases}$$

Mais elles n'indiquent pas le *minimum* par lequel passe, du moins en général, le coefficient α_0^t, au voisinage de la température τ, en vertu de l'observation suivante.

Remarque. — A 0° le gaz qui aurait pour point critique 93° abs. suivrait la loi de Mariotte sous la pression π centimètres ([2]). Son coefficient de dilatation α_0 serait donc

---

([1]) Cet accord devient parfait si l'on adopte $\omega = 366.10^{-5}$.

([2]) En général $\varepsilon \Pi$, mais on se rappelle que j'ai choisi $\varepsilon = \frac{1}{76}$. Si l'on prenait $\varepsilon \gtrless \frac{1}{76}$, le nombre 93 serait remplacé par un autre plus ou moins voisin (*voir* p. 88).

égal, dans cette condition, à celui du gaz parfait. La formule (32 *bis*) donne, en conséquence,

$$\frac{\partial y}{\partial \chi} = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{\partial y}{\partial \theta} = 0.$$

La courbe (21) en y est donc bien tangente à l'axe des Θ. D'une manière plus générale, on voit de même sur la formule (30) que, si l'on représente les volumes moléculaires à T° sous une certaine pression $\varepsilon\Pi$, en fonction de Θ, la courbe sera tangente à l'axe des Θ au point dont l'abscisse est Θ_1, point critique du gaz qui suivrait la loi de Mariotte à T° sous la pression $\varepsilon\Pi$; car son coefficient δ doit être égal, dans ces conditions, à celui du gaz parfait $\frac{1}{T}$.

Il en sera de même de la courbe $y = f(\chi)$ pour la valeur $\chi_1 = \frac{\Theta}{T}$.

Conséquence. — Proposons-nous d'étudier la dilatation de 0° à $t°$, sous la pression constante P, d'un gaz dont la pression critique est Π. Prenons $\varepsilon = \frac{P}{\Pi}$; l'expression du volume moléculaire de ce gaz en particulier ne contiendra pas de termes en z et u (les coefficients de l'expression de y seront d'ailleurs modifiés). L'équation (29) se réduit à

$$(36) \quad \alpha_0^t = \frac{1}{273}\left(1 - \frac{\chi_0}{\varphi_0}\,\frac{\varphi - \varphi_0}{\chi - \chi_0}\right) = \frac{1}{273}\left(1 + \frac{\chi_0}{10^4 - y_0}\,\frac{y_0 - y}{\chi_0 - \chi}\right).$$

Si l'on fait augmenter t, c'est-à-dire diminuer χ, le coefficient angulaire $\frac{y_0 - y}{\chi_0 - \chi}$ diminue. Le coefficient α_0^t diminue donc bien en général à mesure que t augmente, comme on le sait depuis Regnault.

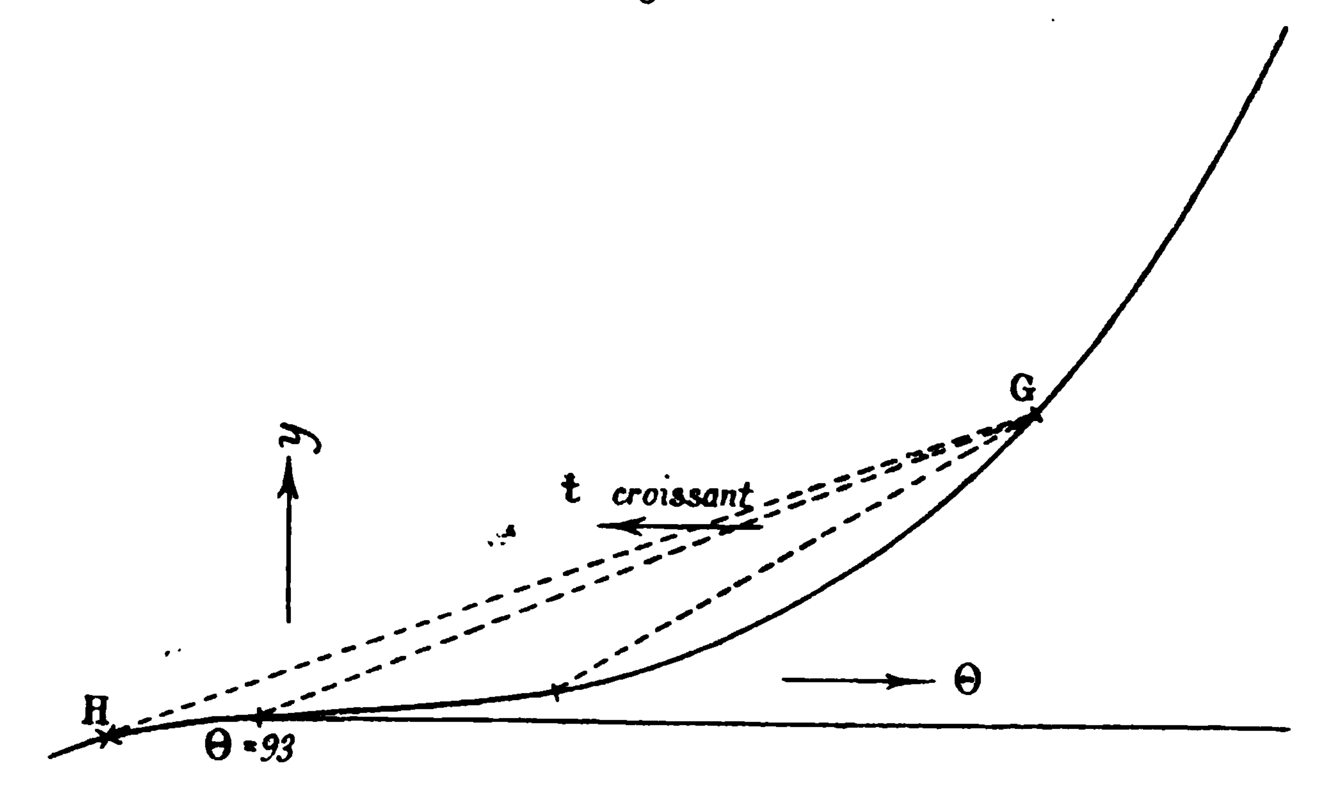
Mais lorsque l'extrémité mobile de la corde, après être passée par le point d'inflexion de la courbe $y = f(\chi)$, se dirige vers le point figuratif de l'hydrogène (*fig.* 13), le coef-

ficient angulaire passe par un minimum ([1]), et il en est de même de α_0^t. La température pour laquelle a lieu ce minimum est un peu supérieure à τ^0. On obtiendra donc la valeur minima de α_0^t, à très peu près quoique par excès, en faisant dans la formule (36) $y = 0$ et

$$\chi = \frac{\Theta}{273 + \tau} = \frac{93}{273} = 0,34.$$

$$\alpha_0^\tau = \omega \left(1 + \frac{\Theta}{\Theta - 93} \, \frac{y_0}{10^4 - y_0}\right), \tag{37}$$

Fig. 13.



ω étant le coefficient du gaz parfait, que j'ai déjà supposé égal à $\frac{1}{273}$.

De même, on trouve aisément, au moyen des formules (27 *bis*), (28 *bis*) et (30), que le *coefficient vrai* α_t a pour valeur

$$\alpha_t = \frac{1 + t\,\alpha_0^t}{1 + t\omega}\,\omega \left(1 - \frac{\chi}{\varphi}\,\frac{\partial\varphi}{\partial\chi}\right). \tag{38}$$

([1]) En réalité la portion de courbe dont les coordonnées sont < 0 n'est déterminée que par le point H. Il se pourrait que le *minimum* n'existât que pour les gaz dont le point critique est inférieur à une certaine température Θ_1. Pour les autres, α_0^t tendrait vers une *limite* peu différente de α_0^τ.

Comme $\frac{\partial\varphi}{\partial\chi}$ est toujours $\leqq 0$, et que $\alpha_0^t > \omega$, on voit que $\alpha_t > \omega$, quel que soit t.

On peut mettre aussi α_t sous la forme

$$(38\ bis)\qquad \alpha_t = \omega\left(1 + \frac{y_0 - y}{10^4 - y_0}\right)\left(1 - \frac{\chi}{\varphi}\frac{\partial\varphi}{\partial\chi}\right).$$

La première parenthèse augmente, mais de plus en plus lentement quand on s'approche de la température τ, pour laquelle elle est stationnaire. La deuxième passe par un minimum égal à 1 pour cette même valeur. On voit donc que α_t passe en même temps par un minimum dont la valeur est

$$\alpha_t = \omega\left(1 + \frac{y_0}{10^4 - y_0}\right) = \frac{\omega}{\varphi_0}.$$

Ainsi, contrairement à l'opinion qui semble assez générale, les coefficients α_t et α_0^t définis de la manière usuelle n'ont pas pour *limite* ω. Le coefficient vrai, qui s'en approche le plus, ne descend pas au-dessous de 368.10^{-5} pour l'anhydride carbonique, ni de 375.10^{-5} pour l'anhydride sulfureux sous la pression atmosphérique.

Le coefficient $\delta = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t}$ [formules (27 *bis*) et (30)] prend seul pour tous les gaz, au moment où ils suivent la loi de Mariotte, la valeur qui convient au gaz parfait $\frac{1}{T} = \frac{1}{273 + \tau}$; mais cette valeur n'est pas commune à tous les gaz.

Revenons maintenant à nos formules de dilatation. Si, comme il semble, le minimum de α_0^t n'est pas suivi d'un maximum, la dérivée des expressions (35) doit être de degré impair, et ces formules elles-mêmes du quatrième degré au moins. Je n'insiste pas sur l'application, qui ne présente aucune difficulté.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

Dans ce travail, j'ai établi, sous le nom de *loi des volumes moléculaires,* une loi limite destinée à remplacer le principe très vague d'Avogadro-Ampère. Cette loi s'applique non à l'ensemble des gaz, mais à des groupes qu'il m'a été possible de distinguer par l'étude de la compressibilité.

J'ai appliqué cette loi au calcul des densités et des coefficients de dilatation d'un grand nombre de gaz. Chaque fois qu'une détermination expérimentale précise a été exécutée, elle s'est trouvée d'accord avec mon calcul, ce qui confirme le principe des *états correspondants* sur lequel je me suis appuyé.

J'ai entrepris une série d'applications, dont quelques-unes ont déjà fait l'objet de Communications à l'Académie des Sciences : étude des vapeurs saturantes, des vapeurs anomales, de la dissociation et de la polymérisation dans les gaz, des chaleurs spécifiques des gaz, de la vitesse du son, etc. Je compte donner bientôt quelques développements sur plusieurs de ces questions.

IX. — APPENDICE.

1. MÉLANGE DES GAZ.

Ainsi que je l'ai fait remarquer au début de ce Mémoire (p. 8, note), l'énoncé classique de Dalton, relatif au mélange des gaz, est en contradiction avec l'expérience de Berthollet. Il importait donc de savoir si l'on peut, conformément à cet énoncé, concevoir chacun des gaz constituant un mélange comme occupant le volume total avec la même pression que s'il était seul, ou bien si, au contraire, chaque gaz subit l'influence de ceux auxquels il est mélangé.

Dans cette dernière hypothèse, doit-on considérer

chaque gaz comme possédant, dans le mélange, la densité qui lui convient sous la pression totale? C'est ce que semblerait établir l'expérience de Berthollet, si elle était plus précise, dans le cas particulier de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

C'est aussi ce qui résulte de mes expériences, en ce qui concerne le mélange d'oxygène et d'azote atmosphérique. J'ai trouvé, en effet, exactement la même proportion d'oxygène dans l'atmosphère (0,2321), soit par détermination directe, soit en la calculant d'après les densités normales de l'oxygène et de l'azote atmosphérique (*voir* p. 9 et 19).

Considérons, au contraire, ces deux gaz comme ayant dans le mélange les densités 1,10457 et 0,97195, qui correspondent à leurs pressions respectives (16^{cm} et 60^{cm} environ) et désignons par y la fraction exacte de la pression totale qu'il faudrait attribuer à l'oxygène d'après la loi classique.

On devrait avoir

$$y \times 1,10457 + (1 - y) \times 0,97195 = 1.$$

D'où $y = 0,2112$ et la proportion en poids : 0,2333.

Ces résultats présentent avec mes expériences, ainsi que d'ailleurs avec celles de M. Schlœsing fils, des écarts inadmissibles.

D'après ce qui précède, on est donc amené à énoncer la loi suivante, en conformité avec l'expérience de Berthollet :

Le volume occupé par un mélange de gaz est égal à la somme des volumes qu'occuperaient séparément les gaz qui le composent, sous la pression et à la température du mélange.

Mais il reste à savoir si cette loi est rigoureuse et générale.

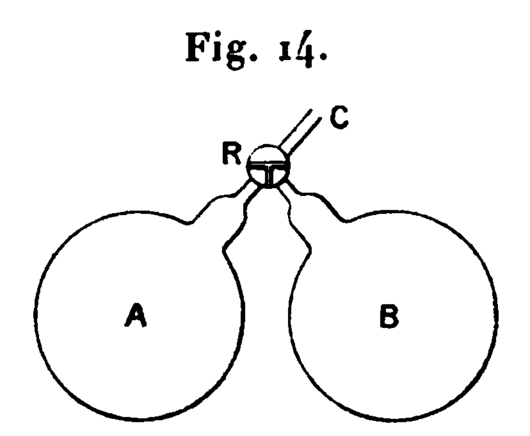
Il est clair que si les deux ballons de Berthollet étaient remplis de gaz carbonique, la diffusion de l'un dans l'autre

n'amènerait aucun changement de pression. Remplaçons dans l'un CO^2 par Az^2O, qui a sensiblement les mêmes constantes critiques, la même masse moléculaire, et d'ailleurs la même atomicité. Les molécules de ces deux gaz paraissent physiquement aussi identiques que possible, et l'on ne prévoit pas que leur diffusion réciproque puisse encore donner lieu à un changement de pression (température et volume constants).

Remplaçons maintenant, dans l'un des ballons, CO^2 par SO^2 ou par tout autre gaz différant notablement de CO^2 par l'un des caractères rappelés plus haut : on verra sans étonnement la diffusion amener une augmentation de pression, comme si les molécules des deux gaz se gênaient mutuellement plus que celles de chacun des gaz entre elles. C'est ce que montrent les deux séries d'expériences suivantes, dont l'une a été exécutée, d'après mes indications, par M. Sacerdote.

Première méthode. — Répétition de l'expérience de Berthollet. — Les cols de deux ballons A et B de 750^{cc} environ sont raccordés à angle droit par un robinet R à trois voies très larges permettant de les faire communiquer entre eux ou avec divers appareils par un tube C, ou enfin de les isoler successivement ou à la fois.

Fig. 14.



Les deux ballons sont remplis des deux gaz parfaitement secs, à 0°, sous la pression atmosphérique. Les deux remplissages étant effectués à deux heures d'intervalle tout au plus, la pression est sensiblement la même dans les deux

ballons; et, comme ils ont à peu près le même volume, on peut admettre que, si on les met en communication pendant qu'ils sont encore tous deux à zéro, la pression dans l'appareil sera la demi-somme des pressions barométriques observées.

On laisse la diffusion s'opérer pendant plusieurs jours, et on l'active par des variations alternatives de température. Puis on remet le système des deux ballons dans la glace fondante et l'on fait communiquer C avec un manomètre de Regnault, au moyen de tubes de plomb mastiqués à la cire. Enfin on établit, entre les deux branches du manomètre, une dénivellation égale à la différence entre la pression atmosphérique actuelle et la moyenne notée plus haut, en tenant compte, s'il y a lieu, de l'augmentation de pression produite par le mélange des deux gaz, approximativement connue d'après une expérience antérieure. Après un séjour d'une heure environ dans la glace (le verre est épais), on ouvre le robinet R : le mercure n'éprouve qu'un déplacement très faible, et la variation du volume occupé par les gaz est insignifiante; on connaît suffisamment les dimensions des tubes de communication pour faire subir à la pression observée la correction qu'elle entraîne.

Les résultats de ces expériences ont été les suivants :

1° CO^2 *et* Az^2O. — On a observé une augmentation de pression de $0^{mm},08$ imputable aux erreurs expérimentales.

2° CO^2 *et* SO^2. — La pression de remplissage était de $765^{mm},64$ pour le premier et $765^{mm},73$ pour le deuxième (moyenne : $765^{mm},69$). On a trouvé pour la pression du mélange :

Après 4 jours.........	$766^{mm},90$
Après 7 jours.........	$767^{mm},05$

Chacune de ces mesures paraît comporter une erreur inférieure à $0^{mm},1$. On peut donc dire que l'augmenta-

tion de pression produite par la diffusion atteint $1^{mm},3$ à $1^{mm},4$.

2° *Méthode des densités.* — Dans mon ballon à densités j'introduis, à 0°, de l'acide carbonique, par exemple, à la pression P_1 voisine de 34^{cm}, et je le tare. Puis j'achève de le remplir avec du gaz sulfureux pur à la pression P_2, voisine de 68^{cm}, et je détermine l'augmentation de poids p.

Soit V le volume du ballon. Supposons qu'après l'introduction du premier gaz nous puissions, au moyen d'une cloison mobile convenable, le refouler dans une partie de ce ballon jusqu'à ce qu'il ait atteint la pression P_2. Son volume sera réduit alors à V', que nous pouvons calculer exactement d'après la connaissance de la compressibilité des gaz (p. 61 et 87).

Le deuxième gaz remplirait donc le volume $V - V'$ à 0° et à la pression P_2. Or, nous sommes maintenant en mesure de calculer aussi la masse spécifique de ce gaz dans ces conditions et, par suite, le poids du gaz p' que l'on introduirait de la sorte dans le ballon.

Supprimons maintenant la cloison : la diffusion aura pour effet d'augmenter la pression et de faire sortir un certain poids de gaz, si le robinet est resté ouvert. On voit aisément que dans la réalité la diffusion se produit au fur et à mesure de l'introduction du deuxième gaz, et *empêche d'entrer* un certain poids de celui-ci, qui n'est autre que $p' - p$.

Ce poids $p' - p$ est donc ici le poids d'acide sulfureux qui produirait dans le ballon l'augmentation x de pression que l'on se propose de connaître. On calcule x, avec une exactitude suffisante, au moyen de la formule connue

$$p' - p = \frac{V \times 1^{gr},293 \times x \times D}{760},$$

dans laquelle on peut prendre pour D la densité qui correspond à la pression 68^{cm} environ.

1° CO^2 *et* SO^2. — L'une des expériences, exécutée sur le mélange ci-dessus, a donné

$$p = 3^{gr},0411, \qquad p' = 3^{gr},0520,$$

d'où

$$x = 1^{mm},25.$$

Ce résultat est complètement d'accord avec celui que donne la méthode précédente (¹). La loi classique exigerait une augmentation quatre fois plus forte.

2° CO^2 *et* Az^2O. — Une seule expérience a été exécutée sur ce mélange par cette méthode.

La différence trouvée

$$p - p' = 1^{mg},3$$

correspondrait à une *diminution* de pression de $0^{mm},2$, tandis que la loi classique exigerait une *augmentation* de $2^{mm},3$.

Cette diminution apparente est imputable aux erreurs d'expérience, et surtout à ce que la compressibilité du protoxyde d'azote impur employé était mal connue. En présence du résultat obtenu par la première méthode, il ne m'a point paru intéressant de réitérer l'expérience en faisant le nécessaire pour opérer sur du gaz plus pur.

J'ai eu l'occasion d'appliquer déjà plusieurs fois, au cours de ce travail, les résultats de ces expériences. Nous allons y revenir encore.

2. MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

J'ai insisté déjà sur les difficultés inhérentes à la méthode eudiométrique, sous la forme la plus perfectionnée (*voir* p. 14). On peut se rendre compte maintenant de

(¹) Il avait d'ailleurs été obtenu le premier. Il faut remarquer que dans la première expérience la pression P_2 était supérieure d'environ 8^{cm}, soit $\frac{1}{9}$.

l'inconvénient que présente l'application, dans cette méthode, de la loi classique du mélange des gaz.

Nous venons de voir, en effet, que si l'on introduit dans un récipient de volume invariable, à t°, un premier gaz sous la pression P_1, puis un deuxième gaz, de manière que la pression totale devienne P_2, la masse de ce dernier n'est pas, comme on l'admet toujours, celle qui remplirait le même récipient à la pression $P_2 - P_1$; et, ce qui est plus fâcheux, nous manquons totalement des renseignements nécessaires pour calculer exactement cette masse. Toutefois, je ferai remarquer que l'erreur commise est très amoindrie, et peut devenir nulle, si l'on remplace l'énoncé de Dalton par celui que j'ai proposé plus haut.

On commet de même une erreur inconnue lorsqu'on calcule la masse des gaz qui ont pris part aux réactions d'après la diminution de pression du mélange à volume constant (explosion, absorbants).

A côté des difficultés d'ordre physique, j'en ai signalé une autre, sur laquelle je crois bon d'insister à propos d'un cas particulier. Ayant eu l'occasion d'utiliser le protoxyde d'azote extrait du produit liquéfié du commerce, j'ai essayé de me rendre compte de la proportion d'azote que renferme ce gaz au moyen d'un eudiomètre de Regnault (modèle de M. Schlœsing, appartenant au laboratoire de Chimie de l'École Normale) et avec le concours de M. Villard.

Or, en répétant l'analyse un grand nombre de fois dans des *conditions variées,* sur des échantillons extraits successivement de la même bouteille, nous avons trouvé pour la proportion de l'azote des nombres compris entre 2 et 7 centièmes !

Il se peut qu'en opérant toujours dans les mêmes conditions, on obtienne toujours le même résultat; mais s'il peut être avantageux de rendre constante une erreur systématique, il est souvent nécessaire de supprimer cette erreur

ou d'en connaître la grandeur ; ce n'est pas ici le cas ([1]).

Enfin on commet une erreur beaucoup plus importante qu'on ne le suppose ordinairement dans le calcul même des expériences *eudiométriques,* ou plus généralement *volumétriques,* en invoquant la loi d'Avogadro.

Nous sommes maintenant en mesure d'éviter cette erreur, en attribuant à chaque gaz le volume moléculaire qui lui appartient dans les conditions de l'expérience. On devra écrire, par exemple, que 1000 volumes d'acide chlorhydrique, traités par un absorbant du chlore à 0°, laissent un résidu de 504 volumes d'hydrogène (et non 500), que 1000 volumes d'oxyde de carbone absorbent $499^{v},85$ d'oxygène, pour former 994 volumes d'anhydride carbonique, etc.

Afin de mieux faire ressortir la nécessité de remplacer les nombres approchés par les nombres exacts, je termine ces remarques par le calcul d'une analyse eudiométrique (méthode de Regnault).

1° On introduit dans l'eudiomètre de l'oxygène en excès, puis un mélange de formène, d'éthylène et d'hydrogène.

L'oxygène remplirait jusqu'au repère la chambre-laboratoire de l'appareil sous une pression voisine de 40^{cm} de mercure. Après l'introduction du mélange de gaz à étudier, la pression a augmenté de $95^{mm},7$.

2° On excite l'étincelle (je passe sous silence le mode opératoire connu) : la pression diminue de $187^{mm},8$.

([1]) On pourrait utiliser, dans le cas particulier qui nous occupe, la méthode des densités, et c'est ce que j'ai fait à plusieurs reprises. Mais il ne faut pas oublier que cette méthode comporte une erreur systématique, due à l'augmentation de volume qui se produit très probablement dans le mélange de l'azote et du protoxyde d'azote.

On risque de commettre la même erreur que si l'on déterminait, au moyen d'un densimètre, la richesse d'un mélange d'alcool et d'eau, sans se préoccuper de la contraction qui se produit quand on mélange les deux liquides.

3° On traite le résidu par la potasse : nouvelle diminution de $95^{mm},1$.

Soient x, y, z les pressions dues respectivement aux trois gaz : CH^4, C^2H^4, H. On a, en tous cas, en appliquant la loi de Dalton ([1]),

$$x + y + z = 95,7. \qquad (1)$$

Les équations chimiques bien connues fournissent ensuite, suivant que l'on prend les volumes moléculaires exacts (à 0°), ou qu'on les remplace tous par l'unité,

$$\begin{cases} (2) & 2,0070x + 2,0184y + 1,4991z = 187,8 \\ (3) & 0,9954x + 2,0020y = 95,1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (2\,bis) & 2x + 2y + 1,5z = 187,8 \\ (3\,bis) & x + 2y = 95,1 \end{cases}$$

On tire de ces deux systèmes respectivement :

x.......	78,78	x.......	81,9
y.......	8,33	y.......	6,6
z.......	8,59	z.......	7,2

ou, pour la proportion centésimale du mélange,

	CH^4.	C^2H^4.	H.
Premier système...	82,32	8,70	8,98
Deuxième système..	85,58	6,90	7,52

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce Tableau, pour voir que les changements introduits par l'emploi des volumes moléculaires exacts sont loin d'être négligeables.

([1]) Cela n'a aucun inconvénient pour le but spécial que je me propose.

SUR QUELQUES ESSENCES ALLYLIQUES ET PROPÉNYLIQUES DE LA SÉRIE AROMATIQUE. RECHERCHES SYNTHÉTIQUES ET CONSTITUTION;

PAR M. C. MOUREU.

L'eugénol, le safrol et l'estragol forment un groupe très naturel d'essences au point de vue chimique. Ces trois corps, en effet, qui renferment dans leur molécule au moins une fonction éther-oxyde de phénol et une même chaîne latérale non saturée C^3H^5 fixée sur le noyau aromatique, possèdent en outre une propriété commune tout à fait caractéristique. Lorsqu'on les chauffe dans des conditions déterminées avec de la potasse alcoolique, on les transforme en isomères dont le point d'ébullition est toujours plus élevé de 15° à 16° que celui du composé primitif. L'eugénol $C^6H^3\begin{cases}C^3H^5 & (1)\\ OCH^3 & (3)\\ OH & (4)\end{cases}$, qui bout à 247°, fournit ainsi l'isoeugénol, bouillant à 262° (Tiemann).

Le safrol, $C^6H^3\begin{cases}C^3H^5 & (1)\\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>CH^2 & (3,\ 4)\end{cases}$, bouillant à 232°, donne l'isosafrol, qui distille à 247° (Grimaux et Ruotte).

De même l'estragol $C^6H^4\begin{cases}C^3H^5 & (1)\\ OCH^3 & (4)\end{cases}$, qui bout à 216°, se convertit en isoestragol, identique à l'anéthol, lequel distille à 232° (Grimaux).

Les positions relatives des divers groupements attachés au noyau aromatique ayant été déterminées avec certitude par des expériences directes, seule la structure de la chaîne latérale non saturée restait à établir. Deux for-

mules de constitution et deux seulement

$$(-CH^2-CH=CH^2) \quad \text{et} \quad (-CH=CH-CH^3)$$

étaient d'ailleurs possibles pour cette chaîne latérale.

MM. Tiemann et Kraaz établirent d'abord expérimentalement que l'isoeugénol possédait la formule de constitution suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}CH=CH-CH^3 \ (1) \\ OCH^3 \ (3) \\ OH \ (4)\end{cases}$$

Propénylgaïacol.

Procédant par élimination, on en déduisait celle de l'eugénol lui-même

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2 \ (1) \\ OCH^3 \ (3) \\ OH \ (4)\end{cases}$$

Allylgaïacol.

Par pure analogie et en se basant uniquement sur la différence des points d'ébullition entre le safrol et l'isosafrol, on attribuait la forme allylique au premier

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2 \ (1) \\ \begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\rangle CH^2 \ (3,4)\end{cases},$$

et la forme propénylique au second

$$C^6H^3\begin{cases}CH=CH-CH^3 \ (1) \\ \begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\Big\rangle CH^2 \ (3,4)\end{cases}.$$

Quant à l'estragol et à l'anéthol, on savait, depuis la synthèse de l'anéthol par Perkin, que ce composé était un propénylanisol $C^6H^4\begin{cases}CH=CH-CH^3 \ (1) \\ OCH^3 \ (4)\end{cases}$, et lorsque M. Grimaux montra son isomérie avec l'estragol, le même

raisonnement appliqué à ce dernier en faisait un dérivé allylique

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2\text{-}CH = CH^2 \ (1) \\ OCH^3 \ (4) \end{cases}.$$

Tel était l'état de la question au moment où j'ai entrepris ce travail. Il m'a semblé tout d'abord qu'il y avait un intérêt essentiel à préparer par synthèse, en partant de produits de constitution bien connus, au moins un composé allylique, et à l'identifier ensuite avec l'un des deux produits isomériques correspondants.

En second lieu, il m'a paru que des tentatives devaient être faites pour obtenir également par synthèse de nouveaux composés propényliques, ce qui établirait expérimentalement leur constitution.

De la sorte, le cercle des déductions par analogie et par élimination se trouverait resserré et remplacé par des données positives.

Comme on le verra dans la suite, j'ai pu réaliser en partie ces desiderata.

Ce Mémoire se divisera en trois Parties. Dans les deux premières, nous étudierons successivement l'eugénol et l'isoeugénol, le safrol et l'isosafrol; dans la troisième Partie, après avoir exposé les recherches que j'ai effectuées en vue de la synthèse de l'estragol, je décrirai la préparation et les propriétés de deux isomères et de deux homologues de l'anéthol, que j'ai pu obtenir facilement grâce à une modification heureuse de la méthode classique de Perkin.

I. — EUGÉNOL ET ISOEUGÉNOL.

En soumettant à la distillation sèche, en présence de chaux anhydre, l'acide homoférulique

$$C^6H^3\begin{cases} CH = C\text{-}CO^2H \ (1) \\ \qquad\quad | \\ OCH^3 \ (3) \ CH^3 \\ OH \ (4) \end{cases},$$

MM. Tiemann et Kraaz ont obtenu, par simple élimination d'acide carbonique, un composé identique à l'isoeugénol (¹). Ce dernier a donc pour formule de constitution

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}CH = CH-CH^3\ (1)\\ OCH^3\ (3)\\ OH\ (4)\end{array}\right. .$$

Propénylgaïacol.

Par exclusion, celle de l'eugénol doit être

$$C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}CH^2-CH = CH^2\ (1)\\ OCH^3\ (3)\\ OH\ (4)\end{array}\right. .$$

Allylgaïacol.

C'est ce dernier point que je me suis proposé d'établir par synthèse directe.

Mes premiers essais ont été faits avec le gaïacol, ou éther monométhylique de la pyrocatéchine, sur lequel j'ai fait réagir, successivement et sans aucun succès, le chlorure, le bromure et l'iodure d'allyle en présence du chlorure d'aluminium, puis du chlorure de zinc.

J'ai poursuivi mes expériences en partant du vératrol ou éther diméthylique de la pyrocatéchine. L'action, sur ce composé, du chlorure d'allyle en présence du chlorure d'aluminium, qui devait conduire à l'éther méthylique de l'eugénol ou à un isomère de position, n'a fourni aucun résultat positif.

Je n'ai pas été plus heureux en faisant réagir l'iodure d'allyle, en présence de sodium et d'éther desséché, sur le bromovératrol $C^6H^3\left\langle\begin{array}{l}Br\ (1)\\ OCH^3\ (3)\\ OCH^2\ (4)\end{array}\right.$, que j'avais préparé à

(¹) *Berichte*, t. XV, p. 2083.

dessein en partant de la vératrylamine $C^6H^3 \begin{cases} AzH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases}$ par la méthode de Sandmeyer ([1]).

Après ces essais variés et d'autres aussi infructueux, j'ai trouvé la solution du problème dans une réaction curieuse que je vais exposer.

SYNTHÈSE DU MÉTHYLEUGÉNOL.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'allyle sur le vératrol en présence de poudre de zinc, il y a formation d'un allylvératrol identique à l'éther méthylique de l'eugénol, en même temps qu'élimination d'acide iodhydrique; ce dernier, au lieu de se dégager, déméthyle une partie du vératrol, en donnant de l'iodure de méthyle, du gaïacol et de la pyrocatéchine. Voici le mode opératoire :

On chauffe au réfrigérant à reflux 92^{gr} (2 mol.) de vératrol avec 56^{gr} (1 mol.) d'iodure d'allyle, en présence d'une petite quantité de poudre de zinc ($0^{gr},50$ à 1^{gr}). Au bout d'une demi-heure environ, l'odeur caractéristique d'iodure d'allyle a complètement disparu, faisant place à celle d'iodure de méthyle; la réaction est alors terminée. On distille aussitôt et l'on recueille, entre 42° et 48°, 30^{gr} environ d'iodure de méthyle. Le résidu, additionné de soude étendue jusqu'à réaction franchement alcaline, est soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau. La soude retient le gaïacol, qu'il est facile d'entraîner à son tour par la vapeur d'eau, après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique, et la pyrocatéchine qu'on caractérise aisément dans la solution acide.

L'huile neutre, insoluble dans la soude, que la vapeur d'eau a entraînée, est constituée par un mélange de véra-

---

([1]) CH. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 646.

trol en excès et de méthyleugénol. On réunit les divers produits provenant de quatre ou cinq opérations. Une série de distillations fractionnées, effectuées de 3° en 3°, les sépare nettement en deux portions : la première (200°-210°) est formée de vératrol presque pur (le vératrol bout à 205°); la deuxième (245°-249°) n'est autre chose que du méthyleugénol (le méthyleugénol naturel, ou essence d'asarum, bout à 247°-249°), comme le montrent clairement les analyses, propriétés et réactions suivantes :

1° *Combustion.*

	I.	II.
	gr	gr
Substance............	0,2524	0,2684
H^2O.................	0,1784	0,1918
CO^2.................	0,6799	0,7238

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
H pour 100.....	7,86	7,94	7,86
C pour 100.....	73,47	73,54	74,15

2° La densité du méthyleugénol synthétique, à la température de 19°, a été trouvée égale à 1,047; celle du méthyleugénol obtenu par méthylation de l'eugénol est 1,039 à la même température.

3° Le corps absorbe énergiquement le brome, de même que le produit naturel.

4° Oxydé par le permanganate de potasse, il fournit, comme le méthyleugénol naturel, l'acide vératrique

$$C^6H^3\begin{cases} CO^2H & (1) \\ OCH^3 & (2), \\ OCH^3 & (3) \end{cases}$$

ce qui fixe en position (1) la place de la chaîne latérale.

Cette oxydation a été effectuée sur les portions passant à la distillation entre 233° et 240°, et entre 249° et 251°.

On mélange par agitation 2gr de produit avec 30cc d'eau. A ce mélange on ajoute peu à peu une solution, chauffée à 80° environ, de 7gr de permanganate de potasse dans 60cc d'eau. La décoloration, active au début, se ralentit ensuite; on la termine au bain-marie; on filtre, pour séparer le peroxyde de manganèse. Le liquide incolore et alcalin est évaporé au bain-marie jusqu'à réduction au volume de 60cc, filtré de nouveau et acidulé par l'acide chlorhydrique. Ce dernier met en liberté un acide qu'on recueille au bout de quelques heures et qu'on sèche à 130°. Il fond à 177°-179° et est sublimable. L'analyse du sel d'argent, qui se présente sous la forme de très fines aiguilles blanches, a donné les résultats suivants :

Substance....................	0gr,1858
Ag (par calcination)...........	0gr,0686

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3(OCH^3)(OCH^3)(CO^2Ag)$.
Ag pour 100.....	36,92	37,37

L'acide obtenu dans l'oxydation du produit synthétique est donc bien l'acide vératrique.

Remarquons que cette expérience réalise la synthèse de l'acide vératrique.

5° Chauffé avec de la potasse alcoolique pendant vingt-quatre heures, le corps synthétique se transforme, comme le méthyleugénol naturel (Ciamician), en son isomère propénylique, à point d'ébullition plus élevé, l'isométhyleugénol ($-CH=CH-CH^3$).

L'expérience faite comparativement avec le produit naturel et le produit synthétique a donné, comme élévation du point d'ébullition, dans le premier cas, 14° (de 247°-249° à 261°-263°) et, dans le second cas, également 14° (de 244°-249° à 258°-263°).

6° Enfin, l'isométhyleugénol synthétique, oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, a fourni, comme l'isométhyleugénol naturel, un mélange de méthylvanilline et d'acide méthylvanillique ou vératrique.

On a traité à froid 2gr de produit par un mélange chromique formé de 7 parties de bichromate de potasse, 10 parties d'acide sulfurique et 150 parties d'eau. Il se développe aussitôt une odeur franche d'aldéhyde. Au bout de quarante-huit heures, la réduction du bichromate étant complète, on épuise la liqueur verte à l'éther.

La solution éthérée est agitée avec du carbonate de soude et la solution sodique est acidulée par l'acide chlorhydrique qui précipite de l'acide vératrique, fusible à 178-179°, et sublimable.

D'autre part, le résidu de l'évaporation de l'éther est constitué par une masse cristalline; on l'étend sur des plaques poreuses pour la débarrasser d'une substance huileuse qui l'imprègne; il est alors complètement blanc et fond à 42°, comme la méthylvanilline, dont il possède d'ailleurs l'odeur faible et très agréable. D'ailleurs, la méthylvanilline synthétique, oxydée à son tour par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, fournit de l'acide vératrique.

Notons, en passant, que l'oxydation de l'isométhyleugénol synthétique par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, avec formation d'aldéhyde vératrique ou méthylvanilline, revient à une synthèse directe de celle-ci, qui n'avait encore été obtenue qu'en partant de la vanilline.

En résumé, en fixant le radical *allyle,* au moyen de l'iodure d'allyle et de la poudre de zinc, sur le vératrol

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \ (1) \\ OCH^3 \ (2) \end{cases}$$

, on obtient un allylvératrol qui n'est autre chose que l'éther méthylique de l'eugénol (1).

L'eugénol lui-même est donc un allylgaïacol. D'autre part, la position relative des trois groupements latéraux n'est pas douteuse.

On fabrique aujourd'hui, en effet, en partant de l'eugénol, de grandes quantités de vanilline $C^6H^3\begin{cases}CHO\,(1)\\ OCH^3\,(3)\\ OH\,(4)\end{cases}$, opération relativement longue et compliquée, mais qui revient, en définitive, à transformer en groupement aldéhydique CHO la chaîne latérale hydrocarbonée C^3H^5.

La constitution de l'eugénol se trouve donc établie tout entière expérimentalement; elle est représentée par la formule suivante :

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\,(1)\\ OCH^3\,(3)\\ OH\,(4)\end{cases}$$

II. — SAFROL ET ISOSAFROL.

On représente le safrol et l'isosafrol par les formules de constitution suivantes :

$$\underbrace{C^6H^3\begin{cases}CH^2-CH=CH^2\,(1)\\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>CH^2\,(3,4)\end{cases}}_{\text{Safrol.}} \qquad \underbrace{C^6H^3\begin{cases}CH=CH-CH^3\,(1)\\ \begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>CH^2\,(3,4)\end{cases}}_{\text{Isosafrol.}}$$

Le premier de ces deux isomères est envisagé ainsi comme un dérivé allylique et le second comme un dérivé propénylique de la méthylène-pyrocatéchine

$$C^6H^4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^2.$$

Le groupement méthylène-pyrocatéchine $\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\!\!>CH^2$ existe bien, et à la place indiquée, dans la molécule de safrol et d'isosafrol : le safrol est, en effet, le point de départ de

la fabrication industrielle du pipéronal, dont la constitution $C^6H^3\begin{cases}CHO\ (1)\\ -O\\ -O\end{cases}>CH^2\ (3, 4)$ est parfaitement établie. Quant à la forme du radical non saturé C^3H^5, dans l'un ou l'autre cas, la meilleure raison à invoquer en faveur des formules ci-dessus est la transformation, sous l'influence de la potasse, du safrol bouillant à 232° en isosafrol bouillant à 248°, transformation qui a été réalisée, pour la première fois, par MM. Grimaux et Ruotte ([1]), et qui rappelle très fidèlement le passage, dans les mêmes conditions, de l'eugénol, dérivé allylique bouillant à 247°, à son isomère l'isoeugénol, dérivé propénylique bouillant à 263°.

C'était là une pure manière de voir : il importait de la soumettre au contrôle de l'expérience par la synthèse directe du safrol et de l'isosafrol.

J'ai réussi, tout d'abord, à obtenir la méthylène-pyrocatéchine $C^6H^4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^2$, noyau commun au safrol et à l'isosafrol ([2]). A cause des difficultés de sa préparation, je n'ai pas pu remonter de la méthylène-pyrocatéchine au safrol. Par contre, j'ai reproduit synthétiquement l'isosafrol.

Si l'isosafrol est la (4)-propényl-(1, 2)-méthylène-pyrocatéchine, on doit pouvoir l'obtenir par l'action de la chaleur, avec perte d'acide carbonique, sur l'acide méthylène-homocaféique

$$C^6H^3\begin{cases}CH = C(CH^3)-CO^2H\ (1)\\ -O\\ -O\end{cases}>CH^2\ (3, 4).$$

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, t. XI, p. 465.

([2]) CH. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XV, p. 654.

Acide méthylène-homocaféique. — Ce composé se prépare facilement en chauffant, au réfrigérant à reflux, pendant six heures, un mélange de pipéronal (30^{gr}), d'anhydride propionique (60^{gr}) et de propionate de soude sec (30^{gr}), conformément à la réaction générale de Perkin. Le produit de la réaction est traité, à plusieurs reprises, par l'eau bouillante, qui décompose l'anhydride en excès. Après refroidissement, la masse cristalline, jaunâtre, est essorée à la trompe, puis lavée à l'éther, jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement blanche. On a ainsi éliminé une huile jaune rougeâtre dont il sera question plus loin (isosafrol).

Le corps solide, après cristallisation dans l'alcool à 80°, se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, fusibles à 198°-199°; il est à peine soluble dans l'eau bouillante. Il a donné, à la combustion, des chiffres correspondant à l'acide méthylène-homocaféique.

	I.	II.
	gr	gr
Substance	0,2451	0,3051
H^2O	0,1126	0,1398
CO^2	0,5760	0,7134

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^3{<}{O \atop O}{>}CH^2$, $CH = C(CH^3) - CO^2H$.
H pour 100...	5,1	5,09	4,85
C » ...	64,09	63,77	64,07

Le sel d'argent de l'acide méthylène-homocaféique cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles blanches, légèrement rosées. On l'a également soumis à l'analyse.

Substance	$0^{gr},3657$
Ag	$0^{gr},1260$

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ - O \diagup \end{smallmatrix} CH^2$ $\diagdown CH = C(CH^3) - CO^2Ag$.
Ag pour 100.........	34,45	34,5

L'acide fondant à 198°-199° est, par conséquent, l'acide méthylène-homocaféique

$$C^6H^3 \begin{cases} -O \\ -O \end{cases} CH^2 \quad \diagdown CH = C(CH^3) - CO^2H.$$

Le produit de Lorentz ([1]) fondait à 192°-194°.

Action de la chaleur sur l'acide méthylène-homocaféique.

Lorsqu'on chauffe progressivement l'acide méthylène-homocaféique, il fond d'abord et perd ensuite nettement, à partir de 270°, de l'acide carbonique qui se dégage en abondance; il distille, à une température plus élevée, en partie inaltéré, en laissant un résidu abondant et résineux. La réaction n'est d'ailleurs pas plus régulière quand on opère dans le vide.

Si l'on fait un mélange intime de l'acide non saturé avec la quantité théorique de chaux vive, et qu'on la soumette à la distillation sèche, par portions de 3^{gr} ou 4^{gr} à la pression ordinaire ou sous pression réduite, il passe quelques gouttes d'une huile à odeur d'isosafrol.

Il nous a été impossible, avec de si faibles quantités, d'identifier le produit avec l'isosafrol naturel. M. Eykmann ([2]), dans un Mémoire dont nous avons eu connais-

([1]) *Berichte*, t. XIII, p. 759.
([2]) *Berichte*, t. XXII, p. 2749.

sance lorsque ce Travail était déjà terminé, dit avoir obtenu un liquide huileux, jaune, à odeur aromatique, dont il n'a pu, faute de substance, déterminer que très imparfaitement le point d'ébullition (240-245°), et qui lui a donné, pour la densité de vapeur, le chiffre 80,25 au lieu du chiffre théorique 81.

Après avoir été arrêté pendant longtemps par la même difficulté que M. Eykmann, j'ai été assez heureux pour pouvoir la tourner, et cela de la façon suivante :

Synthèse de l'isosafrol. — Lors de la préparation de l'acide méthylène-homocaféique, si l'on fait communiquer l'atmosphère du ballon avec un vase contenant de l'eau de baryte, celle-ci se trouble rapidement, avec précipitation de carbonate de baryte, et il se forme en même temps de notables quantités d'isosafrol. Le mécanisme de la réaction est facile à expliquer. La température du mélange est de 200° environ, et cette température est suffisante pour permettre la décomposition lente de l'acide non saturé; l'anhydride propionique en excès protège l'isosafrol, lui sert de *matelas* à mesure qu'il prend naissance et l'empêche de se résinifier. Voici, d'ailleurs, comment il convient d'opérer :

On chauffe pendant quatre à cinq heures, au réfrigérant à reflux, un mélange de pipéronal (50^{gr}), de propionate de soude sec (50^{gr}) et d'anhydre propionique (60^{gr}). La masse pâteuse est ensuite délayée dans un excès d'eau et le tout chauffé quelques instants à l'ébullition, pour décomposer l'anhydride en excès. On laisse refroidir, on décante la liqueur claire et l'on essore le produit solide à la trompe. Il se sépare une huile jaune rougeâtre, qu'on enlève complètement par un lavage à l'alcool et à l'éther. Le corps solide, d'abord jaunâtre, est maintenant blanc : c'est l'acide méthylène-homocaféique (poids 32^{gr}). Quant à l'huile jaune rougeâtre, elle est composée presque tout entière d'isosafrol. On la chauffe dans un courant de va-

peur d'eau en liqueur alcaline. L'isosafrol entraîné (18gr) est séché sur le chlorure de calcium et distillé. Après trois rectifications, il passe presque tout entier (16gr); à 248°,5-250°,5. Il a l'odeur fine et anisée d'isosafrol, avec lequel je l'ai identifié très complètement.

1° *Combustion.*

	I.	II.
	gr	gr
Substance	0,2824	0,1991
H^2O	0,1675	0,1182
CO^2	0,7694	0,5426

	I.	II.	Calcul pour $C^6H^3{<}^{O}_{O}{>}CH^2$ — $CH = CH - CH^3$.
H pour 100	6,59	6,59	6,17
C pour 100	74,30	74,32	74,74

2° *Densité à 0°.*

Isosafrol synthétique (248°,5-250°,5) ... $D_0 = 1,135$
» naturel (248°-251°) ... $D_0 = 1,136$

3° *Indice de réfraction à 20° (appareil Brunner).*

A		59°57'30"
D	Isosafrol synthétique	43°47'37"
D	» naturel	43°41'45"
Isosafrol synthétique		$n_D = 1,5743$
» naturel		$n_d = 1,5733$

4° Comme l'isosafrol naturel, le corps synthétique fournit, à l'oxydation par le permanganate, de l'acide pipéronylique (Ciamician et Silber), fusible à 227° et, à l'oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, un mélange de pipéronal et d'aldéhyde.

5° Enfin, l'isosafrol synthétique donne, quand on le traite par le brome en solution sulfocarbonique, un corps

blanc, cristallisé en fines aiguilles blanches, fusibles à 109°-110° et identique au tribromoisosafrol de MM. Ciamician et Silber.

En résumé, l'acide méthylène-homocaféique

$$C^6H^3\begin{cases} CH = \underset{|}{\overset{CH^3}{C}} - CO^2H & (1) \\ -O \\ \diagdown O \diagup \end{cases} CH^2 \ (3, 4),$$

en perdant les éléments de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur, fournit un produit identique à l'isosafrol, dont la synthèse est ainsi réalisée. Cette synthèse établit nettement que l'isosafrol est la propénylméthylène-pyrocatéchine $C^6H^3\begin{cases} CH = CH - CH^3 & (1) \\ -O \\ \diagdown O \diagup \end{cases} CH^2 \ (3, 4)$.

Si l'on procède par voie d'exclusion, le safrol sera l'allyl-méthylène-pyrocatéchine

$$C^6H^3\begin{cases} CH^2-CH = CH^2 & (1) \\ -O \\ \diagdown O \diagup \end{cases} CH^2 \ (3, 4).$$

III. — ESTRAGOL ET ANÉTHOL.

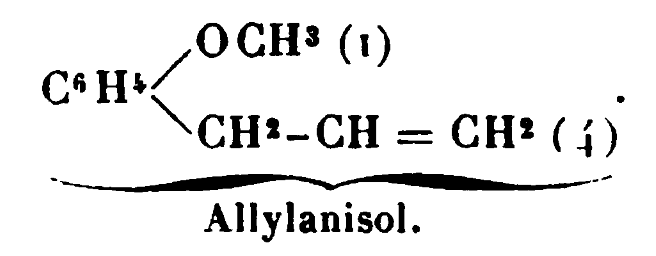
En 1877, Perkin obtint, en soumettant à la distillation sèche l'acide méthylparapropiocoumarique

$$C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & (3) \\ CH = \underset{CH^3}{\overset{}{\underset{|}{C}}}-CO^2H & (4) \end{cases}$$

avec départ d'acide carbonique, un corps identique à l'anéthol naturel. L'anéthol n'est donc pas autre chose que le parapropénylanisol $C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & (1) \\ CH = CH - CH^3 & (4) \end{cases}$.

Comme l'estragol se transforme, avec élévation du point

d'ébullition de 16° (216° à 232°), en anéthol sous l'influence de la potasse alcoolique (Grimaux), on en déduit pour ce composé, par un raisonnement *a priori*, la formule de constitution



J'ai cherché à établir expérimentalement la constitution de l'estragol. Bien que je n'y sois pas parvenu, je crois devoir faire connaître les résultats de mes expériences ; ils seront peut-être utiles à ceux que le problème pourrait tenter.

J'ai tout d'abord songé à appliquer la réaction découverte à propos de l'eugénol. Nous avons chauffé, M. Tardy et moi, à la température du bain-marie, de l'iodure d'allyle et de l'anisol en présence de poudre de zinc. Une réaction violente se déclare aussitôt. Il y a apparition de vapeurs d'iode ; et de l'iodure de méthyle, de l'anisol, du phénol et un mélange de divers autres composés passent à la distillation. Si, après traitement par la soude étendue de l'ensemble des produits distillés, on les soumet à la distillation fractionnée, on recueille, entre 200° et 210°, un produit liquide renfermant encore des traces d'iode et dont la composition élémentaire s'écarte sensiblement de celle de l'estragol. Il est curieux de voir la réaction de l'iodure d'allyle et de la poudre de zinc, si nette et si facile à pratiquer avec le vératrol, qui contient, il est vrai, deux groupements méthoxyles, échouer complètement dans le cas de l'anisol qui n'en renferme qu'un. Deux méthoxyles dans la même molécule sont capables de saturer l'acide iodhydrique qui s'élimine ; un seul n'y suffit pas.

On n'arrive pas davantage au résultat cherché en faisant réagir le chlorure, le bromure ou l'iodure d'allyle sur le paraiodoanisol ou le parabromanisol, en présence

de sodium et d'éther desséché. Dans ces différents cas, on observe, à la vérité, une réaction qui se déclare spontanément, mais elle est complexe et il ne se forme pas trace d'estragol.

Je me suis alors adressé à la réaction classique de MM. Friedel et Crafts, basée sur les curieuses propriétés du chlorure d'aluminium. Comme nous allons le voir, elle a fourni, non pas l'estragol, mais un produit d'addition de l'estragol et de l'anisol.

Action du chlorure d'allyle sur l'anisol en présence du chlorure d'aluminium. Dianisylpropane.

On dissout une molécule de chlorure d'aluminium récemment sublimé dans un excès d'anisol (6 à 8 molécules). La solution rouge foncé est immédiatement refroidie jusqu'à la température de 28° et traitée par une molécule de chlorure d'allyle. Ce dernier est ajouté goutte à goutte, et l'opération est faite dans le vide, suivant la méthode recommandée par M. Verley ([1]). L'acide chlorhydrique se dégage régulièrement pendant toute la durée de la réaction, qui n'a pas lieu au-dessous de la température 28° et qui s'effectue très bien entre 28° et 38°.

L'opération terminée, on verse immédiatement le produit, qui est rouge foncé, dans de l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique. On sépare par décantation la couche huileuse et on la soumet à l'action d'un courant de vapeur d'eau en présence de soude étendue. Il passe à la distillation une huile limpide, qui bout presque tout entière entre 152° et 155° et qui est formée d'anisol resté inattaqué. La portion bouillant au-dessus de 200° est insignifiante. Elle présente bien l'odeur d'estragol, mais elle est en trop faible quantité pour qu'il soit possible d'isoler ce dernier corps.

([1]) *Bull. Soc. chim.*, 1897.

Le liquide huileux non entraînable par la vapeur d'eau est repris par l'éther, séché sur le chlorure de calcium et distillé dans le vide ($H = 10^{mm}$). Le thermomètre monte régulièrement de 195° à 290° environ. Le résidu de la distillation est constitué par un liquide visqueux, très épais, qui ne cristallise pas même au bout de plusieurs mois.

La partie 195°-220°, redistillée deux fois sous la même pression, passe tout entière entre 197° et 208°. Le produit 197°-201° possède bien, d'après son analyse élémentaire, la composition centésimale d'un dianisylpropane $C^{17}H^{20}O^2$ et fournit, à l'oxydation, de l'acide anisique; mais le dosage des méthoxyles par l'acide iodhydrique, qui conduit à des chiffres trop faibles, montre que le produit n'est pas pur.

Pour obtenir le dianisylpropane pur, on abandonne pendant plusieurs semaines l'ensemble des produits 197°-208° à une température longtemps maintenue au voisinage de 0°. Peu à peu, de gros cristaux blancs se déposent au fond du liquide. On les essore à la trompe et on les lave avec de l'alcool à 95°. Le produit, qui est complètement inodore, fond, après dessiccation dans le vide sulfurique, à 68°-69°. Il a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	gr
Substance	0,228
CO^2	0,6697
H^2O	0,1696

		Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$.
C pour 100	80,1	79,7
H pour 100	8,2	7,8

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie en employant comme dissolvant le benzène.

Benzène employé : 20^{gr}.
Congélation à $5^{\circ},355$.
Substance : $0^{gr},9953$; poids pour 100 : $P = 4^{gr},976$.
Congélation de la dissolution à $4^{\circ},38$.
Abaissement C : 0,975.
Poids moléculaire : $M = \frac{49 \times P}{C} = 250$.
Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$: $M = 256$.

L'analyse élémentaire et le poids moléculaire conduisent donc, pour le corps fondant, à 68°-69°, à la formule brute $C^{17}H^{20}O^2$, qui est celle d'un dianisylpropane

$$OCH^3 - C^6H^4 - C^3H^6 - C^6H^4 - OCH^3.$$

L'expérience montre de plus que le composé ne fixe pas le brome en solution sulfocarbonique. Il ne renferme donc pas de fonction éthylénique grasse. L'oxydation doit fixer maintenant la position de la chaîne latérale commune aux deux noyaux aromatiques.

Des divers oxydants qui ont été mis en œuvre, permanganate de potasse, mélange chromique, acide azotique, c'est ce dernier qui a fourni les meilleurs résultats.

On chauffe à l'ébullition, pendant quarante heures environ, dans un appareil à reflux, 2^{gr} de produit avec une solution d'acide azotique formée de 20^{cc} d'acide azotique ordinaire et 70^{cc} d'eau. On filtre la liqueur bouillante. Par refroidissement, il se dépose des cristaux, qu'on sépare par filtration, et qui sont constitués, en grande partie, par de l'acide anisique. Pour les purifier, on les dissout dans de l'eau ammoniacale, on acidule la solution filtrée par l'acide chlorhydrique, et le précipité obtenu est recristallisé dans l'alcool faible. Le produit se présente alors sous la forme de longues et fines aiguilles blanches, légères, fusibles à 183°-184° (corr.), point de fusion de l'acide anisique. Voici le résultat de l'analyse de cet acide :

	gr
Substance	0,228
CO^2	0,5317
H^2O	0,1195

		Calculé pour $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CO^2H\end{array}\right.$
C pour 100	63,6	63,2
H pour 100	5,8	5,3

L'acide obtenu par l'oxydation du dianisylpropane est donc bien l'acide anisique, ou paraméthoxybenzoïque

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\,(1)\\ CO^2H\,(4)\end{array}\right. .$$

Ceci établit que, dans le dianisylpropane, la chaîne latérale hydrocarbonée C^3H^6, qui est commune aux deux noyaux aromatiques, est située en position para par rapport au groupement méthoxyle OCH^3 de chacun d'eux.

Quant à la formation de ce composé, elle s'explique aisément en admettant trois phases dans la réaction où il prend naissance :

1° Le chlorure d'allyle réagit sur l'anisol, avec production d'allylanisol (ou estragol)

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CH^2-CH=CH^2\end{array}\right.$$

et élimination d'acide chlorhydrique;

2° L'acide chlorhydrique, au lieu de se dégager, se fixe sur l'estragol formé en donnant un chloropropylanisol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CH^2-CHCl-CH^3\end{array}\right. \quad \text{ou} \quad C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\\ CH^2-CH^2-CH^2Cl\end{array}\right. ;$$

3° Le chloropropylanisol réagit au fur et à mesure de sa production sur l'anisol en excès en donnant le dianisylpropane avec élimination d'acide chlorhydrique.

Suivant que le chlore de l'acide chlorhydrique se sera momentanément fixé sur le second atome de carbone ou sur le carbone terminal de la chaîne allylique, le résidu

de propane bivalent dans le dianisylpropane aura la structure

$$(-CH^2-\underset{|}{CH}-CH^3) \quad \text{ou} \quad (-CH^2-CH^2-CH^2-).$$

En écrivant ce résidu sous la forme brute C^3H^6, le dianisylpropane sera représenté par la formule

$$OCH^3\langle\quad\rangle C^3H^6\langle\quad\rangle OCH^3.$$

Remarquons en terminant que, comme le montre sa formule, le dianisylpropane résulte de l'addition pure et simple d'une molécule d'anisol à une molécule d'estragol.

ANÉTHOL.

La décomposition de l'acide méthylparapropiocoumarique avec départ d'acide carbonique et formation d'anéthol (*voir* plus haut) peut s'effectuer au moment même de sa production, si l'on emploie le procédé qui m'a permis d'obtenir synthétiquement l'isosafrol (*voir* plus haut). On opère de la façon suivante :

On chauffe, au réfrigérant à reflux (bain d'huile, à 200° environ), poids égaux d'aldéhyde ainsi que d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. Le dégagement de gaz carbonique, très abondant pendant un quart d'heure environ, a complètement cessé au bout de cinq ou six heures. On entraîne l'anéthol qui a pris naissance par un courant de vapeur d'eau. L'huile ainsi obtenue est lavée à la soude étendue, agitée pendant plusieurs jours en solution éthérée avec du bisulfite de soude, qui élimine l'aldéhyde en excès, et finalement rectifiée par distillation. On recueille, entre 229° et 231° (non corr.), un produit qui est identique, par toutes ses propriétés physiques et chimiques, avec l'anéthol naturel.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	gr
Substance	0,3224
H^2O	0,2501
CO^2	0,9521

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	8,61	8,11
C	80,53	81,08

Cette méthode, très simple, a été généralisée. Elle m'a permis de préparer facilement quelques composés nouveaux, isomères ou homologues de l'anéthol.

Isomères de l'anéthol. Orthoanéthol et métaanéthol.

L'anéthol est le parapropénylanisol. Les deux nouveaux anéthols sont l'orthopropénylanisol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\,(1)\\CH=CH-CH^3\,(2)\end{array}\right. \quad \text{(orthoanéthol)},$$

et le métapropénylanisol

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\,(1)\\CH=CH-CH^3\,(3)\end{array}\right. \quad \text{(métaanéthol)};$$

ils prennent naissance quand on fait réagir à chaud l'anhydride propionique et le propionate de soude sec soit sur l'aldéhyde orthométhoxybenzoïque

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\,(1)\\CHO\,(2)\end{array}\right.,$$

soit sur l'aldéhyde métaméthoxybenzoïque

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}OCH^3\,(1)\\CHO\,(3)\end{array}\right..$$

Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage de

l'acide carbonique, provenant de la décomposition de l'acide non saturé qui a pris naissance conformément à la réaction générale de Perkin, acide méthylorthopropiocoumarique ou acide méthylmétapropiocoumarique. En même temps, il y a production du composé propénylique correspondant, orthopropénylanisol ou métapropénylanisol :

$$\text{I.}\quad C^6H^4\begin{cases} OCH^3\,(1) \\ CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CO^2H\,(2) \end{cases} = CO^2 + C^6H^4\begin{cases} OCH^3\,(1) \\ CH = CH - CH^3\,(2) \end{cases}$$

Acide méthylorthopropiocoumarique. — Orthopropénylanisol.

$$\text{II.}\quad C^6H^4\begin{cases} OCH^3\,(1) \\ CH = \underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}} - CO^2H\,(3) \end{cases} = CO^2 + C^6H^4\begin{cases} OCH^3 \\ CH = CH - CH^3 \end{cases}$$

Acide méthylmétapropiocoumarique. — Métapropénylanisol.

Voici le mode opératoire :

On chauffe au bain d'huile, au réfrigérant à reflux, poids égaux d'aldéhyde (¹), d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. Le dégagement d'acide carbonique, très rapide au début, devient très lent après la première demi-heure. Au bout de six heures, on arrête l'opération et l'on fait passer dans la masse refroidie un courant de vapeur d'eau. Celle-ci décompose l'anhydride en excès et entraîne l'acide propionique formé, l'aldéhyde qui n'a

---

(¹) On prépare les deux aldéhydes méthoxybenzoïques en chauffant pendant vingt heures, au réfrigérant à reflux, le dérivé sodé de l'aldéhyde oxybenzoïque correspondant avec de l'iodure de méthyle en excès en solution méthylique. Après distillation de l'alcool méthylique, le résidu est entraîné par la vapeur d'eau. L'huile qui passe est lavée à la soude diluée et purifiée en passant par l'intermédiaire de la combinaison bisulfitique.

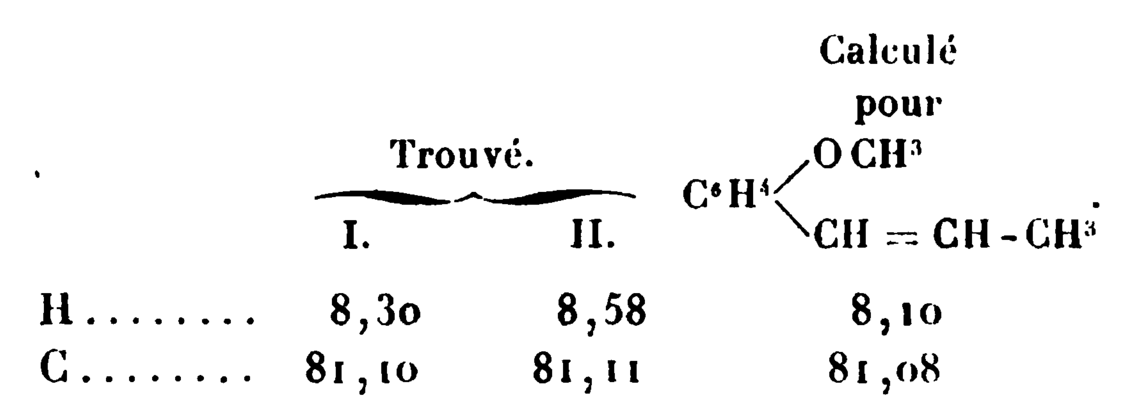
pas réagi et le propénylanisol qui a pris naissance. La liqueur distillée est alcalinisée par la soude et épuisée à l'éther, qui dissout le propénylanisol et l'aldéhyde. On agite la solution éthérée avec du bisulfite de soude pendant plusieurs jours, afin d'éliminer complètement l'aldéhyde. Le propénylanisol, ainsi purifié, est desséché sur le chlorure de calcium et soumis à la rectification.

I. L'orthoanéthol (orthopropénylanisol) bout à 220°-223° (non corr.) sous la pression normale. C'est un liquide dont l'odeur est analogue à celle du vératrol. Sa densité à 0° est 1,0075 $\left(\frac{1,0937}{1,0855}\right)$. Il ne se solidifie pas lorsqu'on le refroidit au moyen du chlorure de méthyle à — 23°. En solution chloroformique et à 0°, il absorbe immédiatement 1 molécule de brôme.

Analyses.

	I.	II.
	gr	gr
Substance............	0,3932	0,2357
H^2O.................	0,2939	0,1823
CO^2.................	1,1693	0,7010

soit, en centièmes :



	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CH = CH\text{-}CH^3 \end{cases}$
H........	8,30	8,58	8,10
C........	81,10	81,11	81,08

En traitant par le carbonate de soude le produit d'addition de l'acide iodhydrique à l'acide non saturé

$$C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \ (1) \\ C^3H^4.CO^2H \ (2) \end{cases},$$

Perkin a obtenu un composé non saturé

$$C^6H^4\begin{cases} OCH^3(1) \\ C^3H^5(2) \end{cases},$$

ayant pour densité 0,9972 à 15° et bouillant à 222°-223° ([1]).

D'après ces constantes physiques, très rapprochées de celles de l'orthoanéthol, notre produit et celui du savant anglais paraissent identiques. D'ailleurs, si le corps de Perkin n'était pas un propénylanisol, il ne pourrait être qu'un allylanisol, et alors il devrait bouillir environ 16° plus bas que l'orthoanéthol, soit à 206°.

II. Le métaanéthol (métapropénylanisol) est un liquide qui distille à 229°-226° (non corr.) sous la pression ordinaire. Son odeur rappelle assez exactement celle de la résine élémi. Il a pour densité 1,0013 à 0° $\left(\frac{1,0870}{1,0855}\right)$. Il ne se solidifie pas à — 23°. A 0° et en solution chloroformique, il absorbe immédiatement une molécule de brome. Les analyses ont donné les chiffres suivants :

Analyses.

	I.	II.
	gr	gr
Substance	0,1881	0,3536
H^2O	0,1486	0,2711
CO^2	0,5603	1,0520

soit, en centièmes :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $C^6H^4\begin{cases} OCH^3 \\ CH = CH\text{-}CH^3 \end{cases}$
H........	8,77	8,52	8,11
C........	81,23	81,13	81,08

([1]) *D. Ch. C.*, t. XI; p. 515.

III. Les acides non saturés correspondants (acides méthylpropiocoumariques) ne diffèrent des deux anéthols que par les éléments de l'acide carbonique en plus. Il est facile de les retrouver parmi les produits de la réaction.

A cet effet, le résidu liquide, après l'entraînement par la vapeur d'eau (*voir* plus haut), est rendu alcalin par la soude, filtré et additionné d'acide chlorhydrique en léger excès. L'acide non saturé se sépare rapidement. On l'essore à la trompe et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool à 80°.

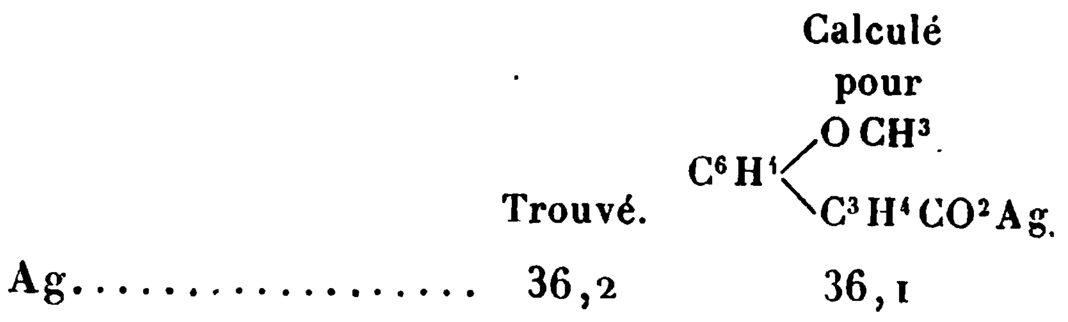
L'acide méthylorthopropiocoumarique ainsi obtenu se présente sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 107°-108°. Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau à l'ébullition.

Son sel d'argent cristallise dans l'eau bouillante en très fines aiguilles qui se colorent lentement à l'air.

Dosage d'argent.

Substance	$0^{gr},2138$
Argent (par calcination)	$0^{gr},0771$

soit, en centièmes :



	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4\langle{}^{OCH^3}_{C^3H^4CO^2Ag}$
Ag	36,2	36,1

Cet acide est identique à celui déjà préparé par Perkin et Flechte [1].

L'acide méthylmétapropiocoumarique forme de longues aiguilles brillantes, fusibles à 92°-93°,5.

Ce composé nouveau est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

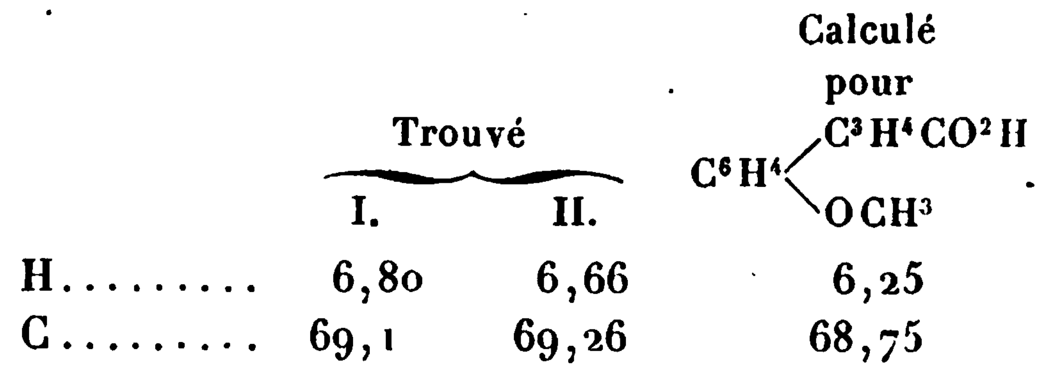
---

[1] *Chem. Soc.*, t. XXXIX; p. 446.

Analyses.

	gr	gr
Substance............	0,2348	0,2444
H^2O..................	0,1436	0,1467
CO^2...................	0,5950	0,6207

soit, en centièmes :



	Trouvé I.	Trouvé II.	Calculé pour $C^6H^4\langle^{C^3H^4CO^2H}_{OCH^3}$
H.........	6,80	6,66	6,25
C.........	69,1	69,26	68,75

Remarque. — L'orthoanéthol et le métaanéthol n'ont pas encore été rencontrés dans la nature. Au contraire, le paraanéthol s'y trouve en abondance ; un travail récent et très complet de MM. Bouchardat et Tardy a établi notamment que l'essence d'anis du commerce en renfermait au moins 95 pour 100. Nous pensons toutefois que les deux nouveaux anéthols doivent exister dans certaines essences végétales et, de préférence, l'isomère ortho, les dérivés méta étant, comme on sait, peu répandus dans la nature.

Homologues de l'anéthol : (1) *parabuténylanisol et paraisopenténylanisol.*

Le parabuténylanisol $C^6H^4\langle^{OCH^3\ (1)}_{CH=CH\text{-}CH^2\text{-}CH^3\ (4)}$

a été obtenu en chauffant à reflux un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride butyrique et de butyrate de soude sec (température du bain, 240°-260°). C'est une huile à odeur franche d'anis, qui distille entre 244° et 247° (non corr.) Soumise à l'influence d'un mélange réfrigérant, elle se solidifie aussitôt, pour se liquéfier ensuite quand

(1) Cette partie du travail a été faite en collaboration avec M. Chauvet.

on laisse la température s'élever spontanément. La fusion est complète à 16°. Le produit absorbe immédiatement le brome, à 0° et en solution dans le sulfure de carbone, sans dégagement d'acide bromhydrique. Voici les résultats des analyses de ce composé :

	gr
Substance	0,2609
H^2O	0,2107
CO^2	0,7770

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	8,97	8,6
C	81,19	81,4

L'acide non saturé correspondant ou acide méthylparabutyrocoumarique $C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} OCH^3 (1) \\ CH = \underset{\displaystyle CO^2H}{\underset{|}{C}} - CH^2 - CH^3 (4) \end{array} \right.$ est obtenu aisément à l'état pur par cristallisation dans l'alcool faible. Il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 129°,5-131°.

Voici la combustion du produit :

Substance	0,1663
H^2O	0,1093
CO^2	0,4265

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	7,3	6,80
C	69,9	69,9

Cet acide a déjà été décrit par Perkin (¹) qui donne comme point de fusion 123°. En traitant par le carbonate de soude le composé d'addition qu'il fournit avec l'acide iodhydrique, le même auteur a obtenu un buténylanisol fusible à 17° et distillant à 243°-245°.

(¹) *Chem. Soc.*, t. XXXII, p. 671.

Notre produit et celui du savant anglais, quoique obtenus par des méthodes toutes différentes, sont donc identiques.

Le para-isopenténylanisol

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CH = CH - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}\end{cases}$$

a été préparé en chauffant pendant cinq heures, à reflux; un mélange à parties égales d'aldéhyde anisique, d'anhydride isovalérique et d'isovalérate de soude, préalablement fondu et pulvérisé (température du bain d'huile 230°-260°). Comme ses homologues inférieurs, ce composé sent nettement l'anis. Il distille, après rectification, entre 248° et 251° (non corr.). Nous n'avons pu réussir à le solidifier, même en le refroidissant à — 23° au moyen du chlorure de méthyle. Sa densité à 0° est 0,977. A 0° et en solution sulfocarbonique, il absorbe immédiatement le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique.

Combustion du produit.

	gr
Substance	0,2594
H^2O	0,2150
CO^2	0,7736

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H	9,2	9,09
C	81,33	81,81

Les portions bouillant au-dessus et au-dessous du point 248°-251°, qui sont relativement peu abondantes, possèdent encore l'odeur d'anis.

Celles qui distillent entre 245° et 248° ont fourni à l'analyse des chiffres voisins des précédents :

	I.	II.
	gr	gr
Substance	0,1924	0,2505
H^2O	0,1613	0,2055
CO^2	0,5683	0,7397

soit, en centièmes :

H...............	9,3	9,15
C...............	80,5	80,5

Quant à l'acide non saturé correspondant, paraméthoxy-isovalérocoumarique

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3(1)\\ CH = \underset{\displaystyle CO^2H}{C} - CH\begin{cases}CH^3\\ CH^3(4)\end{cases}\end{cases}$$

qui a dû prendre momentanément naissance, on n'en retrouve que des traces parmi les produits de la réaction, la presque totalité ayant subi la décomposition avec perte d'acide carbonique.

Remarque. — L'anéthol (paraanéthol) et les deux homologues que nous venons d'étudier sont doués d'une odeur franche d'anis; il en est de même d'un isomère du parabuténylanisol, qui a été obtenu par Perkin ([1]) avec l'aldéhyde anisique, l'anhydride isobutyrique et l'isobutyrate de soude.

D'autre part, le métaanéthol, l'orthoanéthol et l'estragol ne possèdent pas cette odeur caractéristique. Celle-ci paraît tenir : 1° à la structure de la chaîne hydrocarbonée non saturée $-CH = CH - R$; 2° à la position en para de cette chaîne, par rapport au groupement méthoxyle OCH^3.

([1]) *Loc. cit.*

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES ACTIONS CHIMIQUES DES MICROBES PATHOGÈNES;

Par MM. L. HUGOUNENQ et M. DOYON.

Nous nous proposons de grouper dans cet article les résultats auxquels nous sommes arrivés concernant les actions chimiques de quelques espèces microbiennes pathogènes.

Nos recherches ont porté : 1° sur la fermentation du sucre; 2° sur la dénitrification des nitrates alcalins; 3° sur la réduction des pigments de l'organisme.

I. — FERMENTATION DU SUCRE.

Le choix du sucre s'explique par ce fait que la technique de l'étude des fermentations du sucre est simple et maintenant bien connue. Avant d'entrer dans le détail, nous devons dire d'une façon générale que la plupart des microbes pathogènes étudiés par nous ont un pouvoir ferment des plus médiocres.

De plus, les microbes les plus différents ont des propriétés fermentatives très voisines, ne se distinguant presque pas les unes des autres.

Milieu de culture. — Le liquide dans lequel le microbe était ensemencé était ainsi constitué :

Eau	$3\,000^{cc}$
Glucose pur	200^{gr}
Cendres d'urines	2
Tartrate d'ammoniaque	2
Nitrate de potasse	2
Sulfate de fer hydraté	0,25
Peptone	15

Le bouillon était neutralisé, puis réparti, par provision

d'un litre environ, dans des ballons contenant déjà 60^{gr} de carbonate de chaux faiblement calciné; après stérilisation à l'autoclave, les ballons étaient ensemencés et maintenus à l'étuve réglée à 35°.

Recherche des produits de la fermentation. — La recherche des produits de la fermentation a été faite suivant la technique indiquée par Nencki et Sieber :

Sur une partie de la culture, on dose le sucre restant à la liqueur de Fehling. Le dépôt, recueilli sur un filtre, est dissous dans l'acide chlorhydrique faible. La dissolution évaporée cède l'acide succinique à un mélange de deux parties d'éther et une d'alcool.

Quant au liquide, après l'avoir filtré et débarrassé de la chaux par un excès d'acide oxalique, on le distille, pour séparer l'alcool et les acides volatils.

Le produit distillé est saturé par la potasse en léger excès, puis soumis à une seconde distillation qui permet d'isoler l'alcool, tandis que les acides restent comme résidu à l'état de sels potassiques qu'on peut purifier et analyser.

Le résidu de la première distillation est évaporé en sirop et épuisé par l'éther, qui enlève : l'acide oxalique, ajouté en excès et les acides lactique et succinique produits au cours de la fermentation. L'éther une fois chassé par évaporation, on sépare les trois acides en faisant bouillir le liquide avec du carbonate de zinc et un peu de noir animal lavé aux acides, afin de décolorer le mélange.

L'acide oxalique reste sur le filtre à l'état d'oxalate de nc insoluble, tandis que le succinate qui passe, peu soble à froid, se sépare le premier.

Les eaux-mères évaporées donnent le lactate, qu'on pufie par des cristallisations répétées; on dose le zinc, is l'eau de cristallisation; enfin on examine le sel au larimètre.

Pour cultiver les microbes à l'abri de l'air et recueillir

les gaz qui se produisent pendant la fermentation, nous avons employé le dispositif usité par Pasteur.

STAPHYLOCOCCUS AUREUS.

1° *Culture aérobie.* — Ensemencement le 3 décembre 1896, analyse le 28 janvier 1897. Pour un litre de liquide, on obtient $0^{gr},24$ d'alcool éthylique. Il s'est formé de l'acide lactique inactif de fermentation ordinaire. Il restait par litre 54,5 de sucre non détruit.

2° *Culture anaérobie.* — Ensemencement le 2 décembre 1896, analyse le 23 janvier de l'année suivante. On a trouvé $1^{gr},85$ d alcool éthylique pour toute la culture, de l'acide lactique de fermentation, mêlé à un peu d'acide lactique droit. Les gaz recueillis ont donné, pour un échantillon de 31^{cc} : CO^2, 30^{cc}; H, 1^{cc}.

BACILLUS COLI COMMUNIS.

1° *Culture aérobie.* — Ensemencement le 2 décembre 1896, analyse le 23 décembre 1897. Il s'est produit un mélange de deux acides lactiques : acide lactique de fermentation et acide lactique droit, ce dernier en proportion assez élevée.

2° *Culture anaérobie.* — *a.* Ensemencement le 2 décembre, analyse le 23 décembre 1896. L'analyse des gaz a donné les résultats suivants :

Le 8 décembre, en deux heures et demie, il s'est produit $21^{cc},2$ de gaz, sur lesquels : H, $6^{cc},1$; CO^2, $15^{cc},1$; soit pour 100 : H, 28,77; CO^2, 71,23.

Le 23 décembre, il se dégageait encore quelques bulles de gaz; dans le liquide, on a trouvé un mélange d'acide lactique de fermentation et d'acide lactique droit.

b. Ensemencement le 11 décembre 1896, analyse le 12 février de l'année suivante (1100^{cc} de liquide). Sucre restant : $13^{gr},18$ pour 1000. Carbonate de chaux restant : 15^{gr}.

On trouve pour toute la culture $1^{gr},6$ d'alcool éthylique et $3^{gr},96$ d'acides volatils, calculés en acide acétique. Il s'est formé de l'acide lactique. Le produit brut de l'analyse nous a paru formé d'un mélange équimoléculaire de sel inactif et de sel actif.

Les deux lactates de zinc ont été séparés par l'alcool bouillant, qui dissout le lactate de zinc inactif à 3 molécules d'eau.

Ce sel purifié nous a donné à l'analyse les résultats suivants :

1^{gr} de substance, desséchée à la température de 125°, pendant cinq heures, a perdu $0^{gr},2064$ d'eau, soit pour 100 : 18,33, au lieu de 18,18, calculé pour $(C^3H^5O^3)^2Zn, 3H^2O$.

Le dosage du zinc nous a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},6888$ de substance a donné $0^{gr},2303$ d'oxyde de zinc ZnO ; soit, pour 100 : 33,42, au lieu du chiffre théorique 33,33, calculé pour $(C^3H^5O^3)^2Zn$.

Nous avons pu démontrer aussi la production de l'acide droit, mais nous n'avons pas pu le caractériser d'une façon absolument rigoureuse, faute de matière.

Toutefois, nous pouvons affirmer que le produit de la fermentation du sucre par le coli-bacille était un mélange d'acide lactique de fermentation et d'acide lactique droit.

Le dégagement gazeux avait été très abondant, environ 5^{lit} par jour. Dans un échantillon recueilli le 12 décembre, nous avons trouvé, sur $29^{cc},1$ de gaz : H, $6^{cc},3$; CO^2, $22^{cc},8$; soit, pour 100 : H, 6^{cc} ; CO^2, $78^{cc},4$.

BACILLE D'EBERTH.

Culture anaérobie. — Ensemencement le 2 décembre, analyse des gaz le 22 décembre 1896. Sur $28^{cc},6$, on trouve : CO^2, $27^{cc},3$; Az, $1^{cc},3$. La présence de cet azote nous a engagés à rechercher la provenance de ce gaz et à étudier à ce point de vue l'action des microbes sur les nitrates alcalins.

BACILLE DU TÉTANOS.

On sait que le bacille du tétanos est un ferment butyrique du glucose. Nous nous sommes limités au dosage des gaz produits par la fermentation.

Expérience. — Ensemencement le 2 décembre, analyse le 8 février (1050^{cc} de liquide). Il reste 45^{gr} de sucre par litre. On trouve $0^{gr},52$ d'alcool éthylique et $2^{gr},95$ d'acides volatils (calculés en acide acétique) pour toute la culture.

Sur un échantillon de 35^{cc} de gaz produits et recueillis le 8 décembre, nous avons trouvé : H, $2^{cc},5$; CO^2, $32^{cc},5$; soit, pour 100 : H, 7,1 ; CO^2, 92,9.

CHOLÉRA.

Expérience. — Ensemencement fin juillet (19e génération, choléra de Hambourg), analyse le 16 novembre 1896. Peu de sucre a disparu. Peu de chaux dissoute. On ne peut isoler aucun acide des bouillons de culture.

Expérience. — Ensemencement le 23 juin (choléra de Massaouah), analyse le 3 décembre. Pas d'alcool ; $0^{gr},0552$ d'acides volatils calculés en acide acétique. Peu de sucre disparu.

STREPTOCOCCUS PYOGENES.

Plusieurs expériences nous ont donné des résultats négatifs. A l'analyse, nous n'avons pas constaté de chaux dissoute. Il ne s'était pas produit de gaz. Pas d'acide formé.

Les résultats négatifs que nous avons obtenus, soit avec le microbe du choléra, soit avec le streptocoque, ne comportent pas cependant une conclusion absolue. Il est possible, en effet, qu'il y ait lieu de tenir compte de l'origine de la semence et surtout de l'âge de la culture ; c'est ainsi qu'Arloing a observé le pouvoir fermentatif de cultures très jeunes de streptocoques sur les matières albuminoïdes.

Remarque concernant la solubilité des lactates de zinc. — Notons, en passant, quelques divergences exprimées dans les Traités classiques concernant la solubilité des lactates de zinc dans l'alcool. Selon Hope-Seyler, le lactate de zinc actif n'est pas soluble dans l'alcool; par contre, d'après Würtz, le lactate de zinc actif serait soluble dans 2,23 parties d'alcool bouillant ou froid. D'après Beilstein, il serait soluble dans 950 parties d'alcool bouillant. Nous avons constaté dans nos expériences que le lactate de zinc inactif à 3 molécules d'eau est plus soluble dans l'alcool que l'autre.

Remarque concernant la production du furfurol. — Nous avons constamment trouvé qu'il s'était produit dans nos bouillons du furfurol. Nous ne pouvons pas affirmer cependant que la présence de cette substance soit liée à l'activité fermentative des microbes que nous avons étudiés. En effet, Fœrster a montré que le sucre donne du furfurol en présence des acides, même à la température de 28°. Nous avons fait à ce sujet l'expérience suivante.

Un liquide de même composition que le liquide de culture était traité par l'acide oxalique à 2 pour 100, puis soumis à la distillation : on a obtenu un liquide à odeur de furfurol et donnant les réactions suivantes : belle coloration rouge avec les acides sulfurique et glycocolique; coloration rosée rouge avec l'acétate d'aniline; réduction de l'azotate d'argent ammoniacal. Toutefois, le liquide ne précipitait pas sensiblement le chlorure mercurique à l'ébullition.

II. — ACTION DU COLI-BACILLE ET DU BACILLE D'EBERTH SUR LES NITRATES ALCALINS.

Schlœsing, Gayon, Dehérain, Maquenne, Bréal et surtout Wagner avaient établi qu'en présence de l'eau et

dans les conditions habituelles de milieu et de température favorables aux procès fermentatifs, les nitrates de soude et de potasse se résolvent en une base alcaline, en oxygène qui est utilisé par la bactérie, en azote qui devient libre. Plus récemment, dans une série de Mémoires, Stutzer, Burri et Maul ont étudié de plus près ce phénomène de dénitrification et montré qu'il était l'œuvre de plusieurs espèces microbiennes qu'ils ont isolées à l'état de pureté; d'autre part, on sait que les analogies qui rapprochent le bacille d'Eberth et le coli-bacille sont nombreuses, au point que Rodet et Roux soutiennent que les deux espèces sont identiques. Aux analogies connues nous en avons ajouté une de plus. En effet, le coli-bacille et le bacille typhique dégagent tous deux l'azote des nitrates alcalins. Ce sont tous deux des ferments dénitrifiants.

Expérience. — En renversant sur le mercure un tube plein d'une solution peptonée de nitrate de potasse à 1 pour 100, préalablement stérilisée, puis ensemencée soit avec le coli-bacille, soit avec le bacille d'Eberth, on constate, en maintenant l'appareil vers 35°, un dégagement gazeux qui, au bout de quelques heures, peut atteindre plusieurs centimètres cubes.

Le gaz mis en liberté est de l'azote; des tubes témoins privés de nitrate n'ont donné lieu à aucune espèce de production gazeuse, même après un séjour de plusieurs semaines à l'étuve; qu'il s'agisse du microbe d'Escherich ou du microbe d'Eberth, le volume gazeux dégagé est sensiblement le même.

Ces microbes paraissent dénitrifier avec autant d'énergie le nitrate de soude et celui de potasse. La concentration la plus favorable à une action énergique est voisine de 1,5 de sel pour 100 de liquide; à 2 pour 100 les solutions fermentent plus lentement et au delà le dégagement gazeux se ralentit jusqu'à cessation complète.

III. — ACTION DES MICROBES SUR LES PIGMENTS DE L'ORGANISME.

Nous avons constaté qu'un grand nombre de microbes réduisent la *biliverdine :* ce sont le *Staphylococcus aureus,* le vibrion septique, le bacille du choléra, le bacille d'Eberth, le coli, d'autres encore qu'on peut isoler dans de la bile abandonnée au contact de l'air. La bactéridie du charbon est sans action. Le *B. subtilis* agit, mais à la longue.

La réduction de la biliverdine aboutit, dans tous les cas, à l'apparition d'un même pigment nouveau qui donne à la bile ou aux milieux de cultures liquides, vus sous une forte épaisseur, une belle coloration rouge; sous une épaisseur plus faible, une coloration jaune aux reflets verdâtres.

Les caractères de ce pigment sont les suivants : au spectroscope, absorption du violet et du bleu, pas de bande délimitée. Réaction de Gmelin négative.

Ce pigment ne peut être confondu ni avec la bilirubine, ni avec aucun de ses dérivés. C'est cependant avec la bilirubine qu'il présente le plus d'analogie. Ce sont, en effet, les mêmes caractères spectroscopiques et la même teinte. Comme la bilirubine, notre matière colorante, en solution aqueuse faiblement alcaline, chauffée au bain-marie et au contact de l'air, vire au vert avant de s'altérer définitivement. Elle se distingue de la bilirubine par sa solubilité dans l'eau et sa teinte dichroïque en solution aqueuse. Elle ne donne rien non plus ni par la réaction d'Ehrlich, ni par celle de Gmelin.

Conditions expérimentales. — Le microbe était ensemencé dans de grands ballons de 2^{lit} contenant du bouillon de veau très clair, additionné de biliverdine en solution alcaline et filtré au chamberland. Dans quelques essais, nous nous sommes servis de milieux de cultures chimi-

quement définis, sans traces de substance albuminoïde, contenant uniquement de la glycérine (5 pour 100) et du glycose (4 pour 100).

Le liquide de culture était filtré. Quand la transformation de la biliverdine paraissait terminée, au bout de quinze jours environ, on évaporait ce liquide dans le vide sur l'acide sulfurique et la soude mêlée à de l'acide pyrogallique. Le résidu sec était épuisé successivement par le chloroforme, par l'alcool absolu et par l'eau à froid et à la température de 100°. L'eau paraît entraîner la majeure partie du pigment néoformé. Les extraits chloroformique, alcoolique et aqueux étaient successivement examinés au point de vue soit des réactions colorantes (réaction de Gmelin, réaction d'Ehrlich), soit des caractères spectroscopiques. Nous avons confronté le spectre de la matière colorante obtenue avec celui de tous les pigments décrits (biliverdine, bilirubine, biliprasine, bilihumine, hydrobilirubine, cholhématine, hématine, hématoporphyrine, etc.).

Il convient de faire remarquer que les caractères du nouveau pigment ne peuvent être constatés que si la transformation de la biliverdine a été complète. A cet effet, les ballons doivent séjourner pendant un temps suffisant à l'étuve, au moins quinze jours.

La *bilirubine* paraît subir les mêmes transformations que la biliverdine : sous l'influence des agents microbiens, on aboutit à la formation du même pigment.

Indépendamment des pigments biliaires, nous avons aussi étudié l'action des microbes pathogènes sur la *matière colorante du sang* et sur l'*hématine*.

La destruction de l'hémoglobine aboutit à l'hématine, qui est inaltérable.

IV. — CULTURE DES MICROBES EN MILIEU CHIMIQUE DÉFINI.

Nous rattacherons à nos recherches sur les propriétés fermentatives des microbes pathogènes nos études sur la culture de ces microbes en milieu chimique défini.

Il était important, en effet, pour pouvoir rapporter avec certitude les résultats de l'analyse à la fermentation étudiée, de cultiver les microbes dans des milieux de composition déterminée et notamment sans traces de substances protéiques.

Arnaud et Charrin, Outchinsky ont essayé d'établir que certains microbes, en vivant dans des milieux à l'origine dépourvus de substances albuminoïdes, provoquent dans ces milieux l'apparition de corps actifs qui offrent le caractère des albumines.

Outchinsky a donné la formule suivante :

	gr
Eau........................ ...	1000
Glycérine......................	45
Chlorure de sodium	7
Lactate d'ammoniaque..........	10
Chlorure de calcium............	0,1
Sulfate de magnésie......	0,2
Biphosphate de potasse.........	2
Acide urique...................	0,02
Urée..........................	5
Sucre de canne...............	5

L'auteur aurait cultivé avec succès dans ce liquide un grand nombre de microbes et spécialement ceux de la diphtérie et du choléra.

Toutefois, nous avons constaté que ce liquide n'est pas un milieu de culture du *bacille de Löfler,* tout en étant cependant un milieu favorable pour un grand nombre de microbes. Le *microbe du choléra* y pousse également très mal.

Nos insuccès pouvaient s'expliquer de deux manières :

1° Ils pouvaient tenir à une particularité du microbe: nous avons ensemencé des bacilles de provenance diverse et fait varier la végétabilité et les propriétés vitales de l'agent virulent, en le soumettant à des passages soit à travers des animaux, soit à travers des milieux plus ou moins favorables;

2° Il était légitime de penser à un défaut dans la préparation du liquide.

Nous avons fait un grand nombre d'expériences : tantôt le liquide était obtenu avec des produits purs, préparés par nous; tantôt avec des produits du commerce. Dans un grand nombre d'essais, de la peptone a été ajoutée au liquide; constamment nos résultats ont été négatifs.

Expériences. — I. Diphtérie, culture mère, 58e génération, sur bouillon de bœuf peptonisé; très virulent, tue le cobaye en trente-six heures, à la dose de 18 gouttes injectées dans le péritoine.

Ensemencement de quatre ballons contenant le liquide d'Outchinsky : chaque ballon reçoit 5 à 6 gouttes de culture; aucun trouble vingt-quatre jours après. Le contenu des ballons est examiné : liquide alcalin; rien au microscope. On ensemence très largement avec le contenu de chaque ballon un tube d'agar, un tube de gélatine, un tube de bouillon. Résultats négatifs.

II. Même semence, 59e génération. Le liquide d'Outchinsky est réparti dans 20 ballons à raison de 50cc par ballon. On ajoute à chacun 1 à 20 gouttes d'une solution à 4 pour 100 de peptone, de manière à disposer d'une série de milieux d'une richesse croissante en peptone; tous les ballons sont ensemencés avec gouttes de culture. Résultats négatifs.

III. L'expérience est réalisée à trois reprises différentes, dans les mêmes circonstances que dans l'essai II avec les 69e, 72e, 73e générations de la semence. Les ballons ont reçu : dans un cas, 3 gouttes d'une culture datant de 2 jours; dans deux cas, une goutte avec l'anse de platine; chaque fois on ensemençait parallèlement avec la culture mère un tube de bouillon de bœuf peptoné, un tube d'agar et un tube contenant le liquide d'Outchinsky. Dès le lendemain de l'ensemencement, tous les témoins

avaient poussé. Résultats négatifs pour les autres (liquide d'Outchinsky).

IV. Un cobaye est inoculé le 10 janvier à la cuisse avec $0^{cc},5$ de culture (72ᵉ génération de la même semence). Le 11, sur le cobaye encore vivant, on recueille la sérosité péritonéale; on ensemence avec cette sérosité deux tubes d'Outchinsky (l'un avec une goutte, l'autre avec deux gouttes), un tube de bouillon de bœuf peptonisé (une goutte) et un tube d'agar (une goutte). Dès le 12, la diphtérie a poussé sur le tube témoin. Rien dans les autres. La culture mère inoculée au cobaye avait été parallèlement ensemencée dans le bouillon et dans le liquide d'Outchinsky. Le liquide n'a poussé que dans le bouillon.

V. Les essais faits avec la même semence, après passages répétés sur agar, ont été négatifs.

VI. Plusieurs tentatives ont été faites avec des cultures provenant de l'Institut Pasteur; dans un cas, le microbe avait été pris sur une fausse membrane, le 21 janvier. La 4ᵉ génération est ensemencée sur liquide Outchinsky, le 19 février. Résultats négatifs. Dans le deuxième cas, la culture sur sérum provenait directement d'une fausse membrane (4 février). Ensemencement le 20 février dans le liquide d'Outchinsky. Résultats négatifs. L'expérience est répétée plusieurs fois dans les conditions de l'essai II.

RÉSONANCE MULTIPLE DES OSCILLATIONS ÉLECTRIQUES;

PAR M. L. DÉCOMBE.

INTRODUCTION.

En 1845, Faraday annonçait au monde savant qu'un champ magnétique puissant avait la propriété inattendue de dévier le plan de polarisation de la lumière.

Ce phénomène capital ouvrait une voie nouvelle à la Science; on commença à entrevoir la possibilité de relations plus étendues entre la lumière et l'électricité. Bientôt, en effet, les déterminations successives du nombre v de Maxwell par Weber et Kohlrausch, Maxwell, Sir William

Thomson, en donnant pour cette quantité une valeur voisine de la vitesse de la lumière, confirmaient ces prévisions. Maxwell donna la signification théorique de cette coïncidence en montrant qu'on en pouvait déduire l'égalité de la vitesse de propagation de la lumière et de l'onde électromagnétique. De là à supposer qu'un seul et même milieu propageait les deux sortes de phénomènes il n'y avait qu'un pas; et, comme on avait été conduit, en Optique, à admettre l'existence d'un fluide particulier, l'éther, servant de véhicule aux ondes lumineuses, on supposa que ce même fluide jouait un rôle semblable en Électricité.

Maxwell alla plus loin; il montra que, moyennant certaines hypothèses, la lumière pouvait être considérée comme un phénomène électromagnétique; il créa ainsi une branche nouvelle de la Science, la *Théorie électromagnétique de la Lumière,* à laquelle il manquait cependant encore le témoignage décisif de l'expérience.

Cette vérification nécessaire a été rendue possible par la découverte, faite par Hertz en 1887, d'oscillations électriques de période extrêmement courte avec lesquelles on put réaliser une série de phénomènes tout à fait comparables à ceux de la lumière : réflexion, réfraction, polarisation, interférences, etc. et justifier, sinon dans le détail, du moins dans ses grandes lignes, l'œuvre théorique de Maxwell.

L'appareil qui produit les oscillations électriques a reçu le nom d'*oscillateur* ou d'*excitateur;* il se rapproche toujours plus ou moins de l'un des trois types suivants : l'excitateur rectiligne de Hertz, l'excitateur sphérique de Lodge, l'excitateur fermé de M. Blondlot.

La première question et la plus naturelle qui se pose au sujet de ces appareils est la suivante :

Un excitateur donné n'émet-il qu'une seule espèce de radiations, ce qui est le cas, en Optique, d'une source

de lumière monochromatique, ou bien produit-il, au contraire, un spectre continu de radiations comme le fait une source de lumière blanche?

L'expérience seule peut résoudre la question.

C'est à sa solution que je me suis attaché dans le présent travail.

HISTORIQUE.

I. — La résonance multiple. Interprétation de MM. Sarasin et de la Rive.

L'excitateur électrique est essentiellement formé de deux conducteurs symétriques, chargés à des potentiels égaux et de signes contraires, entre lesquels une étincelle éclate toutes les fois que le potentiel dépasse une certaine valeur.

La théorie de Thomson, relative à la décharge d'un condensateur à travers un fil métallique, indique pour cette décharge deux formes possibles : la forme continue et la forme oscillatoire. Cette dernière a lieu toutes les fois que la capacité C du condensateur, la résistance R et la self-induction L du fil de décharge satisfont à la condition

$$R < 2\sqrt{\frac{L}{C}};$$

la période de l'oscillation est alors, en supposant R très petit,

$$T = 2\pi\sqrt{LC}.$$

L'excitateur électrique est un véritable condensateur dont la décharge s'effectue à travers l'étincelle explosive. On a donc été conduit à le considérer comme un appareil possédant une période propre, bien déterminée, calculable par la formule précédente.

L'exploration du champ électromagnétique créé par l'excitateur se fait au moyen d'un appareil appelé *résonateur,* qui consiste généralement en un fil métallique recourbé en forme de cercle ou de rectangle et dont les extrémités se terminent par un micromètre à pointes ou à boules. Lorsque cet appareil est disposé dans le voisinage d'un excitateur en activité, un flux d'étincelles jaillit aussitôt entre les pointes du micromètre.

A l'aide de cet instrument, Hertz a mis en évidence les ondes stationnaires qui se produisent, *dans l'air,* par la réflexion normale sur une plaque métallique d'une onde incidente issue de l'excitateur, et, *le long d'un fil,* par interférence de l'onde directe qui s'y propage avec l'onde de retour due à la réflexion de l'onde directe à l'extrémité du fil.

En général, dans ces expériences, le résonateur entre en activité sous l'action simultanée de la force électrique et de la force magnétique. En le disposant convenablement on peut éliminer l'une ou l'autre de ces actions. Hertz reconnut ainsi que les nœuds de la force électrique coïncident, comme on devait s'y attendre, avec les ventres de la force magnétique, et réciproquement.

L'illustre physicien remarqua aussi que, l'excitateur étant donné, il n'est pas indifférent d'employer tel ou tel résonateur; il y en a toujours un pour lequel les maxima et minima des ondes stationnaires sont mieux marqués que pour tout autre.

En répétant les expériences de Hertz, MM. Sarasin et de la Rive observèrent, en outre, que, dans ces phénomènes d'ondes stationnaires, la valeur de l'internœud est variable avec le résonateur employé et ne paraît dépendre en aucune façon de l'excitateur. Ce fait, auquel ils donnèrent le nom de *Résonance multiple,* les conduisit à supposer que la radiation émise par l'excitateur n'est pas simple, mais constitue en réalité un spectre continu d'oscil-

lations dans lequel le résonateur vibre à l'unisson de celle qui lui est propre ([1]).

Le même fait fut observé peu de temps après ([2]) par M. Waitz et depuis par un grand nombre de physiciens parmi lesquels M. Blondlot, qui l'a utilisé pour la mesure de la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique le long des fils métalliques ([3]).

L'explication de MM. Sarasin et de la Rive peut sembler tout d'abord facilement acceptable. En réalité, il n'en est pas ainsi.

En effet, si l'excitateur émet une série de radiations formant une échelle continue, la théorie de Thomson ne lui est plus applicable, puisque celle-ci conclut à l'existence d'une seule radiation, et alors on ne voit plus par quel mécanisme les oscillations prennent naissance dans l'excitateur.

M. Poincaré a proposé, en 1891, une autre explication de la résonance multiple, qui a l'avantage sur la précédente de maintenir la théorie de Thomson et, par suite, la seule explication actuellement possible du phénomène oscillatoire.

Avant d'entrer dans le détail de cette théorie, je voudrais citer quelques expériences, postérieures à celles de MM. Sarasin et de la Rive et qui semblent confirmer leur manière de voir.

Expériences de M. Garbasso ([4]).

L'explication des physiciens génevois suppose :

1° Que l'excitateur émet une vibration complexe.

([1]) Sarasin et de la Rive, *Arch. des Sciences phys. et nat. de Genève*, t. XXIII, p. 113 ; 1890.

([2]) *Wied. Ann.*, t. XLI, p. 433 ; 1890.

([3]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CXIII, p. 628 ; 1891.

([4]) *Journal de Physique*, 3e série, t. II, p. 259.

2° Qu'un résonateur donné possède une période propre et ne peut entrer en activité que sous l'action de la radiation excitatrice correspondante.

S'il en est ainsi, un résonateur quelconque ne doit jamais pouvoir absorber toute l'énergie émise par l'excitateur, mais seulement la partie de cette énergie due à la radiation qui lui correspond.

M. Garbasso croit avoir démontré qu'il en est bien ainsi. Il dispose au-devant de l'excitateur une série de neuf résonateurs identiques ρ et constate que l'activité d'un résonateur semblable A placé au delà est très notablement diminuée par la présence des résonateurs ρ (en activité, bien entendu), tandis qu'il n'en est rien pour un résonateur rectiligne B de période beaucoup plus petite.

La netteté de cette dernière expérience laisse beaucoup à désirer; l'auteur lui-même nous apprend que les étincelles du résonateur B sont toujours très petites, « *si petites qu'on ne les observe bien qu'à la loupe et dans une demi-obscurité* ». Il n'a pu réussir à déterminer expérimentalement la longueur d'onde de cet appareil.

Dans une autre série d'expériences, où il employait des réseaux de fils métalliques comme appareils absorbants, M. Garbasso a pu supprimer les étincelles de A par l'interposition d'un certain réseau R_1, tandis qu'un second réseau R_2, différent du premier, ne les altérait pas.

Ce résultat s'explique simplement sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la complexité de la radiation excitatrice.

Le réseau R_2 était en tout semblable à R_1, à cela près que le diamètre de ses disques terminaux était trois fois moindre. La force électromotrice induite dans l'un et l'autre étant évidemment la même, la quantité d'électricité en mouvement dans R_2 était neuf fois plus faible que dans R_1. Celui-ci absorbait donc, sous forme de chaleur

de Joule, neuf fois plus d'énergie que celui-là. Il n'y a donc rien d'étonnant que R_1 ait pu arrêter des oscillations que R_2 ne paraissait pas affaiblir.

Du reste, lorsqu'il voulut faire agir les deux réseaux sur le résonateur B, M. Garbasso constata que les étincelles de ce résonateur étaient supprimées aussi bien par R_2 que par R_1, « *ce qui tient certainement à la très grande faiblesse des étincelles de* B ».

Une critique sérieuse doit donc considérer au moins comme douteux les résultats donnés par M. Garbasso. D'ailleurs, il n'est pas nécessaire de se servir longtemps de résonateurs rectilignes pour constater que ces appareils sont capricieux et d'infiniment peu de netteté.

Expériences de MM. Garbasso et Aschkinass (1).

Les auteurs de ce travail ont cherché à montrer que la déviation des rayons de force électrique à travers un prisme convenable est variable avec le résonateur qui reçoit l'onde réfractée.

Leur prisme est composé de six lames verticales de verre juxtaposées, entre lesquelles sont fixées des séries de résonateurs, genre Righi, afin d'établir pour les radiations électriques, conformément à la théorie de la dispersion de Helmholtz, des conditions analogues à celles que les prismes ordinaires offrent aux radiations lumineuses.

La direction du faisceau réfracté est déterminée en cherchant la position limite pour laquelle l'extinction au résonateur est complète sur le bord droit et sur le bord gauche du faisceau. Cette direction ayant été trouvée variable avec le résonateur employé, les auteurs en concluent que la radiation incidente est complexe, puisque la déviation paraît fonction de la longueur d'onde.

Cependant il n'est pas absolument prouvé que cette

(1) *Ann. Wied.*, t. LIII, p. 534; 1894.

variation de la déviation ne puisse être attribuée à autre chose qu'à une variation de longueur d'onde. Les conditions de l'expérience sont assez complexes et singulières pour qu'il n'y ait pas lieu de considérer comme définitive l'interprétation donnée par les auteurs du phénomène qu'ils ont observé.

Expériences de M. Zehnder (1).

Ce physicien construit un réseau de diffraction sur lequel il fait tomber un faisceau parallèle de radiations excitatrices. Il mesure la déviation produite par le réseau et observe qu'elle varie avec les dimensions du résonateur qui sert de récepteur à l'onde diffractée. Cette variation ne peut être constatée que dans de faibles limites, en dehors desquelles le résonateur ne fonctionne plus que faiblement et sans netteté. Il semble qu'on doive conclure de là que l'onde incidente est complexe. Il n'en est rien. L'auteur lui-même ne tire pas cette conclusion et rattache l'explication de ce fait à une théorie particulière qu'il appelle : *Hypothèse de la décharge partielle* (2).

II. — Théorie de M. Poincaré.

M. Poincaré fait les deux hypothèses suivantes (3) :

1° L'excitateur et le résonateur possèdent chacun une période propre, bien déterminée.

2° Les oscillations de l'excitateur s'amortissent beaucoup plus rapidement que celles du résonateur.

Soient T et δ la période et le décrément logarithmique de l'excitateur, T′ et δ' les mêmes quantités relatives au résonateur. Nous poserons :

$$a = \frac{2\pi}{T}, \qquad \delta = \alpha T, \qquad b = \frac{2\pi}{T'}, \qquad \delta' = \beta T'.$$

(1) *Ann. Wied.*, t. LIII, p. 162; 1894.
(2) *Ann. Wied.*, t. LII; p. 46; 1894.
(3) *Archives des Sc. phys. et nat.*, t. XXV, p. 609; 1891.

L'équation qui, dans la théorie de Thomson, donne, à chaque instant, la valeur Q de la quantité d'électricité en mouvement, est la suivante :

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + \frac{R}{L}\frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{CL} = 0.$$

La condition d'oscillation pour la décharge

$$\frac{R^2}{L^2} - \frac{4}{CL} < 0$$

permet de poser

$$\frac{R}{L} = 2\beta, \qquad \frac{1}{CL} = b^2 + \beta^2$$

et d'écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + 2\beta\frac{dQ}{dt} + (b^2 + \beta^2)Q = 0.$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement pendulaire simple amorti dont la période τ est égale à $\frac{2\pi}{b}$ et le décrément logarithmique à $\beta\tau$.

Le potentiel $V = \frac{Q}{C}$ satisfait à la même relation, la capacité étant supposée constante.

Appliquons cette remarque au résonateur en supposant, pour un instant, que la cause excitatrice disparaisse très rapidement après avoir écarté l'électricité de sa position d'équilibre ; elle y reviendra en suivant la loi précédente et nous aurons, en désignant par φ la différence de potentiel aux boules du micromètre du résonateur :

$$(1) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi = 0.$$

Mais si la cause excitatrice, qui est elle-même une fonction périodique amortie de la forme $Ke^{-\alpha t}\cos at$, ne disparait pas dans un temps très court par rapport à la durée d'une vibration du résonateur, celle-ci est altérée et il faut, par analogie avec le problème de Mécanique

correspondant, compléter la relation (1) en écrivant au second membre l'expression de la force perturbatrice. Dans ce cas plus général l'équation du problème doit donc ainsi s'écrire :

$$(2) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi = \mathrm{K}e^{-\alpha t}\cos at.$$

Son intégrale générale est de la forme

$$(3) \qquad \varphi = \mathrm{A}e^{-\alpha t}\cos(at + a') + \mathrm{B}e^{-\beta t}\cos(bt + b').$$

Le résonateur est donc le siège d'un mouvement qui peut être considéré comme la superposition de deux vibrations pendulaires simples amorties; la première, que M. Bjerknes appelle *oscillation contrainte,* a pour période et pour décrément la période $\mathrm{T} = \frac{2\pi}{a}$ et le décrément $\delta = \alpha\mathrm{T}$ de l'excitateur; la deuxième est appelée par le même auteur *oscillation libre;* sa période et son décrément sont ceux du résonateur lui-même.

Si, comme le suppose M. Poincaré, les oscillations de l'excitateur s'amortissent beaucoup plus rapidement que celles du résonateur, δ est considérable par rapport à δ' et l'oscillation contrainte s'éteint rapidement tandis que l'autre subsiste longtemps après; sauf, au début, un trouble de très courte durée, le résonateur vibre donc avec sa période propre; on comprend donc pourquoi les phénomènes d'interférences, observés au micromètre de cet appareil, mettent en évidence une longueur d'onde qui dépend des dimensions du résonateur

Remarquons aussi que, si les deux appareils sont à l'unisson, c'est-à-dire si $\mathrm{T} = \mathrm{T}'$, la vibration contrainte, au lieu d'apporter un trouble initial à la vibration propre du résonateur, la renforce; le phénomène doit alors présenter un maximum de netteté; cette conclusion est bien conforme au fait expérimental que nous avons rappelé

tout à l'heure : l'excitateur étant donné, il y a toujours un résonateur pour lequel les ondes stationnaires sont mieux marquées que pour tout autre.

Ainsi les hypothèses de M. Poincaré permettent d'expliquer toutes les particularités de la résonance multiple.

Il reste à montrer qu'elles sont vérifiées par l'expérience. Nous rangerons en deux classes les nombreux travaux relatifs à cette question, suivant qu'ils se rapportent à l'une ou à l'autre des deux hypothèses.

Ajoutons que l'explication précédente fut proposée presque en même temps que M. Poincaré par M. Bjerknes ([1]), dont nous aurons à rappeler tout à l'heure les importants travaux.

III. — Expériences qui vérifient l'hypothèse d'une période unique.

Expériences de M Waitz ([2]).

En substituant à la méthode ordinaire d'observation une méthode un peu différente qu'il appelle *Méthode de la dérivation*, M. Waitz a pu obtenir une longueur d'onde constante, absolument indépendante des dimensions du résonateur.

Voici son dispositif.

En face de l'excitateur à plaques de Hertz on place un résonateur circulaire dont le plan est parallèle au plan vertical passant par l'axe de l'excitateur; on dispose l'interrupteur à étincelles au point le plus bas du cercle et l'on fait communiquer les boules du micromètre avec les extrémités de deux longs fils parallèles dont la direction commune est perpendiculaire au plan du résonateur.

Dans ces conditions, si l'on déplace sur les fils parallèles un fil métallique jouant le rôle de pont conducteur, on ob-

---

([1]) *Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 92; 1891.
([2]) *Wied. Ann.*, t. XLI, p. 435; 1890.

serve au micromètre, pour la distance explosive, une série de maxima et de minima équidistants. La longueur des fils comprise entre deux maxima successifs mesure la longueur d'onde.

En employant une série de résonateurs circulaires dont les diamètres varient depuis 7^{cm} jusqu'à 100^{cm}, c'est-à-dire dans une étendue de presque quatre octaves, on obtient toujours la même valeur pour l'internœud. La résonance multiple a disparu. On se trouve en présence d'une oscillation unique, bien définie.

Expériences de M. Jones (¹).

Cet auteur explore, au moyen d'une pince thermo-électrique mobile, un fil métallique de grande longueur dans lequel se propagent les oscillations.

Le dispositif est celui de Hertz. Vis-à-vis des plaques A et B de l'excitateur sont disposées deux plaques semblables A′ et B′ formant condensateurs avec les premières. Deux longs fils parallèles viennent se terminer au milieu des plaques A′ et B′.

A l'autre extrémité de chacun de ces fils les oscillations se réfléchissent et interfèrent avec les ondes incidentes. L'intensité i du courant varie donc périodiquement le long du fil. Les déviations du galvanomètre inséré sur la pince sont évidemment proportionnelles à

$$\int i^2\,dt,$$

c'est-à-dire périodiques elles-mêmes. C'est ce que l'expérience vérifie; la pince thermo-électrique met en évidence le long du fil une série de maxima et de minima équidistants.

(¹) *Electrician*, t. XXVII, p. 250 et *Lumière électrique*, t. XLII, p. 190; 1891.

Ainsi, en l'absence du résonateur, on observe une période unique, bien déterminée.

Expériences de M. Rubens (¹).

M. Rubens étudie l'état des fils dans lesquels les oscillations interfèrent par la méthode bolométrique (²).

Un petit manchon de verre peut glisser le long de l'un des fils de l'appareil; sur ce manchon est enroulé un fil conducteur f dont l'autre extrémité vient s'enrouler autour d'un manchon semblable placé le long du second fil, en regard du premier. Des oscillations sont induites dans f qui s'échauffe et dont la résistance varie. Or ce fil constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone préalablement équilibré; le jeu de l'excitateur a donc pour effet de dérégler cet appareil; on observe une déviation galvanométrique qui passe par une série de maxima et de minima équidistants lorsqu'on déplace simultanément les manchons d'un bout à l'autre des fils.

Cette méthode indique donc, comme les précédentes, la présence dans les fils d'une vibration unique.

Expériences de M. Bjerknes (³).

M. Bjerknes met en communication deux points correspondants des fils avec deux quadrants opposés d'un électromètre Thomson, dont l'autre paire de quadrants est enlevée. L'aiguille est isolée. La déviation électrométrique est proportionnelle à

$$\int V^2 dt,$$

quantité qui doit être périodique d'un bout à l'autre des fils, ce que l'expérience confirme.

Ici encore on observe une seule radiation.

(¹) *Wied. Ann.*, t. XLII, p. 154; 1891.
(²) *Wied. Ann.*, t. XXXVII, p. 529; 1889.
(³) *Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 513; 1891.

Expériences de M. Pérot (1).

M. Pérot s'est servi de l'excitateur de M. Blondlot et du procédé de ce physicien pour recueillir les ondes émanées de l'excitateur. Un fil métallique entoure complètement l'excitateur qui a une forme fermée; il en est isolé par une gaine de caoutchouc. Les deux extrémités de ce fil communiquent avec les extrémités des deux fils parallèles que l'on veut étudier et qui sont réunis à l'autre bout.

M. Pérot mesure la différence de potentiel maxima entre deux points correspondants des fils au moyen d'un micromètre à étincelles établi entre ces points.

La discussion de ces expériences se trouve au long dans l'Ouvrage de M. Poincaré (2), ce qui me dispense d'y insister plus longuement. La conclusion est semblable aux précédentes.

Ainsi, les méthodes les plus diverses, thermo-électrique, bolométrique, électrométrique, micrométrique, concordent pour établir l'existence le long des fils de propagation d'une oscillation unique, de période parfaitement déterminée.

IV. — Expériences qui vérifient l'hypothèse relative a l'amortissement.

Expériences de M. Bjerknes (3).

En même temps qu'il proposait de la résonance multiple l'explication déjà donnée un peu auparavant par M. Poincaré, M. Bjerknes vérifiait expérimentalement que les oscillations de l'excitateur s'amortissent beaucoup plus vite que celles du résonateur.

Sa méthode consiste à remplacer le micromètre du réso-

(1) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 165; 1892.
(2) *Électricité et Optique*. G. Carré, édit.; 1891.
(3) *Wied. Ann.*, t. XLIV, p. 74; 1891.

nateur par une sorte d'électromètre dont une paire de quadrants aurait été ôtée.

Le résonateur était disposé dans le plan horizontal passant par l'axe de l'excitateur; toute influence électrostatique se trouvait ainsi écartée.

L'excitateur se composait d'une tige de cuivre de longueur variable, coupée en son milieu par un interrupteur à étincelles et portant perpendiculairement à ses extrémités deux disques de zinc de 40^{cm} de diamètre.

Le fil du résonateur était replié en carré; le côté de ce carré opposé à l'électromètre pouvait être remplacé à volonté par huit autres, non rectilignes, mais roulés en spirales et comportant un nombre progressivement croissant de spires. On réalisait ainsi neuf résonateurs de périodes diverses.

Par l'étude de la déviation électrométrique on pouvait, en faisant varier la longueur de la tige de l'excitateur, déterminer successivement le maximum de résonance pour chacun des neuf résonateurs précédents. On obtenait alors la longueur d'onde de chacun d'eux par des mesures le long de fils métalliques convenablement placés.

Maintenant ensuite invariable l'excitateur, on déterminait les déviations électrométriques correspondant à chacun des neuf résonateurs.

Les nombres obtenus permettent, par un calcul simple, de déterminer le décrément logarithmique de l'excitateur.

M. Bjerknes a obtenu ainsi comme valeur moyenne le nombre

$$\delta = 0{,}26.$$

Soit alors, comme précédemment,

$$\varphi = Be^{-\beta t} \cos bt$$

la différence de potentiel aux extrémités du résonateur.

L'impulsion J à l'électromètre est proportionnelle à

$$\int_0^\infty \varphi^2 \, dt.$$

Posons

$$J = \int_0^\infty \varphi^2 \, dt.$$

Nous pouvons écrire

$$J = \int_0^\infty B^2 e^{-2\beta t} \cos^2 bt \, dt.$$

Cette intégrale peut se calculer de la manière suivante.

L'exponentielle $B^2 e^{-2\beta t}$ est sensiblement constante pendant la durée d'une oscillation.

L'intégrale pendant une période est donc

$$B^2 e^{-2\beta t} \int_t^{t+\frac{2\pi}{b}} \cos^2 bt \, dt$$

ou

$$\frac{\pi}{b} B^2 e^{-2\beta t}.$$

L'intégrale totale est, par suite, sensiblement égale à la suivante :

$$\int_0^\infty \frac{B^2}{2} e^{-2\beta t} \, dt = \frac{B^2}{4\beta}.$$

Ainsi

$$J = \frac{B^2}{4\beta}.$$

Soit p le nombre d'interruptions, par seconde, de la bobine d'induction. L'aiguille de l'électromètre reçoit dans le même temps p impulsions égales à J qui produisent une déviation électrométrique E.

Soit, d'un autre côté, E′ la déviation due à une différence de potentiel constante V.

On a évidemment

$$\frac{pJ}{V^2} = \frac{E}{E'}, \qquad \text{d'où} \qquad J = \frac{EV^2}{E'p}.$$

Égalant cette quantité à la valeur de J précédemment

trouvée et résolvant par rapport à β, on obtient

$$\beta = \frac{pE'B^2}{4EV^2}.$$

M. Bjerknes trouve ainsi pour son résonateur

$$\delta' = \beta \frac{2\pi}{b} = 0,002.$$

valeur qui concorde exactement avec la valeur théorique du décrément du même résonateur calculée par M. Drude ([1]). Cette quantité est entièrement négligeable devant 0,26 qui représente, comme nous l'avons vu, le décrément de l'excitateur. La deuxième hypothèse de M. Poincaré se trouve donc pleinement vérifiée ([2]).

Mes expériences.

En 1894, je proposai une méthode permettant une autre vérification de la même hypothèse ([3]).

Supposons que l'on puisse réaliser des conditions inverses des conditions habituelles, c'est-à dire un résonateur considérablement amorti par rapport à l'excitateur; la formule (3) de la page 165 montre qu'au bout d'un temps très court l'oscillation libre est éteinte; le résonateur vibre alors de la vibration propre de l'excitateur.

On doit donc, dans ce cas, obtenir une longueur d'onde constante pour un même excitateur et indépendante du résonateur.

Pour vérifier cette conclusion de la théorie deux choses sont à réaliser : l'augmentation du décrément du résona-

---

([1]) *Ann. Wied.*, t. LIII, p. 742; 1894.

([2]) Dans un autre Mémoire M. Bjerknes obtient, par une méthode qu'il considère comme plus rigoureuse, 0,034 pour limite inférieure du décrément de ses résonateurs (*Ann. Wied.*, t. LV, p. 121; 1895). Cette valeur est encore assez petite pour justifier suffisamment la deuxième hypothèse de M. Poincaré.

([3]) Rapport sur l'École pratique des Hautes Études; 1893-1894.

teur et la diminution de celui de l'excitateur. On peut augmenter le premier en donnant pour self-induction au résonateur un fil de grande résistance; la théorie de Thomson donne, en effet, pour le décrément la valeur

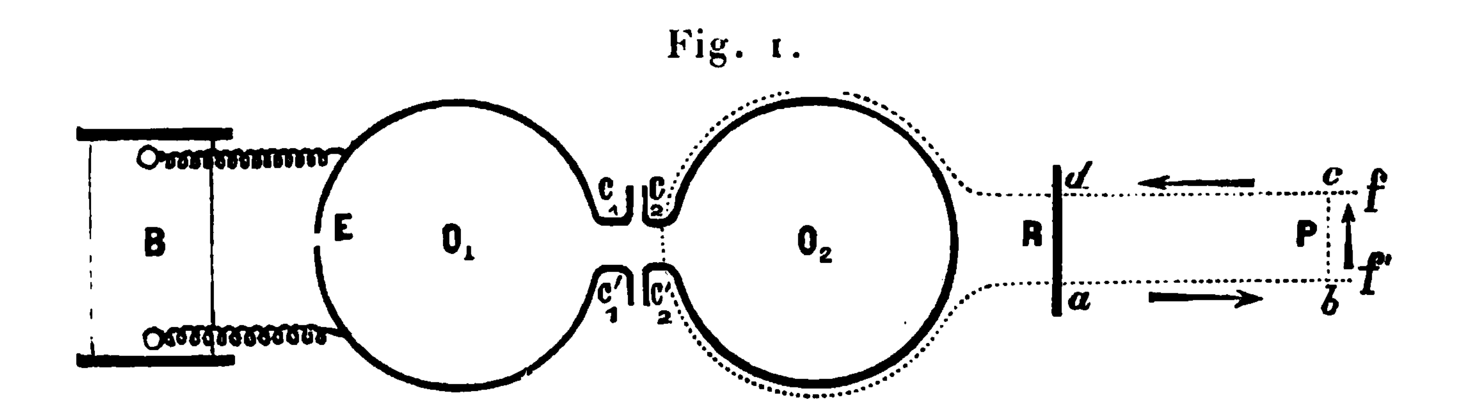
$$\pi R \sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Le décrément de l'excitateur est généralement considérable à cause de la résistance élevée de l'étincelle explosive; dans le dispositif que j'ai employé cette étincelle est supprimée; l'excitateur étant d'ailleurs constitué par une tige de laiton du diamètre de 7^{mm}, la résistance de cet appareil est faible et, par suite, son décrément.

Voici la disposition de l'expérience.

Un premier oscillateur O_1 est directement actionné par

Fig. 1.



la bobine d'induction B; l'étincelle éclate en E, dans de l'huile de vaseline, entre deux sphères de laiton de 15^{mm} de diamètre dont on peut faire varier la distance au moyen d'un pas de vis. Un deuxième oscillateur O_2, en tout semblable au premier, sauf qu'il ne présente pas de solution de continuité analogue à E, est mis en vibration par l'induction électrostatique que le premier exerce sur lui. Cette induction s'exerce par l'intermédiaire des petites plaques métalliques C_1 et C'_1 jouant le rôle de capacités et séparées des plaques semblables C_2 et C'_2 par un dielectrique mince (une lame de verre).

La période d'un excitateur étant indépendante de la résistance de cet appareil, ainsi qu'il résulte de la formule

de Thomson, $T = 2\pi\sqrt{LC}$, et que l'a d'ailleurs montré Feddersen [1], les deux oscillateurs précédents émettent des vibrations de même période, condition nécessaire pour que les oscillations de O_2 ne soient pas troublées par celles de O_1. Le diamètre de chaque oscillateur est de 50^{cm}. Les plaques C_1, C_2, C'_1, C'_2 ont pour dimensions 4^{cm} sur 5^{cm}.

L'oscillateur O_2 agit sur un fil métallique très voisin dont il est seulement séparé par l'épaisseur d'un tube de caoutchouc; il y induit des oscillations qui se propagent dans les fils parallèles ff'. Ces fils se prolongent sur une longueur d'environ 15^{m} et ont 1^{mm} de diamètre.

Le résonateur R est placé perpendiculairement à la direction des fils parallèles. Il est muni d'un micromètre qui fonctionne par le moyen d'une vis différentielle dont les pas sont respectivement $1^{mm},25$ et 1^{mm}; comme la tête de vis porte 180 divisions égales, chaque division correspond à $\frac{1}{720}$ de millimètre.

Au lieu de déplacer le résonateur le long des fils, on le laisse au repos et l'on fait mouvoir un pont mobile P placé sur ceux-ci; on détermine la distance explosive au micromètre pour une série de positions équidistantes du pont et l'on construit une courbe dont les abscisses sont proportionnelles aux chemins *abcd* parcourus le long des fils et les ordonnées aux distances explosives correspondantes.

La distance de deux maxima consécutifs, mesurée à l'échelle de la courbe, donne ensuite la longueur d'onde cherchée.

Les expériences ont été faites avec des résonateurs de même capacité, mais de self-induction différente. Celle-ci était constituée par un fil de fer du diamètre de $\frac{1}{10}$ de millimètre disposé en rectangle. Les dimensions de ce

(1) FEDDERSEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 178; 1863.

rectangle, pour chacun des quatre résonateurs employés, étaient les suivantes :

Résonateur.	Dimensions.	
	cm	cm
I	60	46
II	50	38,3
III	40	30,7
IV	30	23

La *fig.* 2 reproduit les courbes correspondantes.

Fig. 2.

On peut se borner à considérer le premier ventre et à multiplier par 2 la distance qui le sépare de l'origine pour obtenir la longueur d'onde correspondante λ.

En se basant sur la longueur d'onde donnée par le premier résonateur on peut calculer celles que donneraient les autres, si ces longueurs ne dépendaient que des dimensions des résonateurs. Ces longueurs λ′ seraient entre elles comme les racines carrées des self-inductions, elles-mêmes sensiblement proportionnelles aux longueurs des rectangles correspondants. On peut ainsi dresser le Tableau suivant :

Résonateur.	λ.	λ'.
I....................	15,44	15,44
II....................	15,36	14,09
III....................	15,16	12,60
IV....................	14,80	10,91

On voit que λ peut être regardé comme sensiblement constant, c'est-à-dire que, dans les conditions des expériences, la longueur d'onde observée est à peu près indépendante du résonateur. Il reste cependant une légère influence de cet appareil qui se traduit par une diminution lente de la longueur d'onde; s'il était possible de mieux réaliser les conditions d'amortissement que l'on a cherché à remplir, on arriverait, sans doute, à la constance absolue de λ.

Expériences de M. Nils Strindberg (1).

En même temps que je poursuivais les expériences précédentes, M. Nils Strindberg faisait un travail semblable dont il publiait les résultats dans les *Archives de Genève*. Ils sont conformes à ceux que je viens d'indiquer.

En 1896, il reprenait la question par une méthode un peu différente, basée sur l'électrodynamomètre hertzien légèrement modifié : deux fils d'argentan de $0^{mm},02$ de diamètre et de 10^{cm} de longueur tendus parallèlement à 2^{mm} de distance se détendent par l'échauffement quand ils sont traversés par le courant oscillant du résonateur, et produisent une déviation d'une légère aiguille qui est attachée transversalement aux fils. Ces déviations s'observent à l'aide d'un microscope et remplacent la lecture micrométrique habituelle.

En opérant avec des excitateurs et des résonateurs d'amortissements divers, l'auteur a pu réaliser les trois cas suivants (2) :

(1) *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. XXXII, p. 129; 1894.

(2) Nils Strindberg, *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 1403; 1896.

1° La longueur d'onde est indépendante de l'excitateur, mais elle varie avec le résonateur. C'est le cas de MM. Sarasin et de la Rive; il correspond aux conditions habituelles d'amortissement.

2° La longueur d'onde dépend à la fois de l'excitateur et du résonateur. Ce résultat correspond au cas où les deux amortissements sont du même ordre de grandeur. Les deux oscillations contrainte et libre se superposent et donnent naissance à une oscillation composée.

3° La longueur d'onde est indépendante du résonateur. C'est le cas que j'ai réalisé dans mes expériences et qui correspond à l'inversion des conditions ordinaires d'amortissement.

La deuxième hypothèse de M. Poincaré se trouve ainsi vérifiée dans toutes ses conséquences.

V. — Critique des expériences précédentes.

On peut élever une critique générale contre les expériences qui viennent d'être décrites et dans lesquelles on fait usage d'un fil de propagation.

En effet, si l'on observe dans le système des deux fils une oscillation de période et d'amortissement déterminés, il ne s'ensuit pas nécessairement que l'excitateur n'en émette pas d'autres. En somme, le système des deux fils, avec ou sans plaques terminales, constitue un véritable résonateur ayant une période propre et ne vibrant peut-être que parce qu'il trouve dans le spectre émis par l'excitateur une radiation qui lui correspond.

Bien plus, la théorie permet de déterminer facilement la longueur d'onde propre du système des fils de propagation. S'il s'agit du dispositif de M. Jones, par exemple, l'extrémité de chacun des fils doit être un nœud pour le courant (et, par conséquent, un ventre pour le potentiel) puisque, arrivé là, le courant revient en arrière, tandis

que chaque plaque terminale formant capacité est un ventre pour le courant (ou un nœud pour le potentiel), une grande quantité d'électricité devant affluer sur la plaque pour la charger et la décharger alternativement. La longueur de chacun des fils représente donc le quart de la longueur d'onde fondamentale du système.

Dans le dispositif de M. Blondlot, utilisé par M. Pérot, il doit y avoir, par raison de symétrie, un nœud au point où les deux fils se réunissent et au point le plus voisin de l'interrupteur à étincelles. La longueur totale du fil représente donc la longueur d'onde fondamentale du système.

Il était donc désirable de reprendre la question par une méthode absolument directe, dans laquelle n'interviendraient ni résonateurs, ni fils de propagation, ni aucun système étranger à l'excitateur, quel qu'il fût. La méthode qui m'a paru devoir être décisive à cet égard est celle qu'a employée Feddersen [1] en 1863, et qui consiste à dissocier, par un miroir tournant rapidement, l'étincelle à travers laquelle a lieu la décharge oscillante.

La description de cette méthode et son application à la question de la résonance multiple feront l'objet des pages suivantes.

L'EXCITATEUR.

I. — Considérations préliminaires.

En dilatant par la rotation rapide d'un miroir concave l'image de l'étincelle explosive d'une bouteille de Leyde, Feddersen a réussi à mettre en évidence le caractère oscillatoire de la décharge.

Les bords de l'image dilatée présentaient des alternances lumineuses et obscures très nettes qui correspondaient aux oscillations du courant. Le phénomène pouvait être fixé sur une plaque sensible.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXIX, p. 178; 1863.

Il s'agit de répéter cette expérience pour la décharge de l'excitateur électrique ([1]).

Supposons que cet appareil n'émette qu'une seule radiation, conformément à la théorie de Thomson, et essayons de déterminer les conditions favorables de l'expérience, c'est-à-dire celles qui, diminuant l'amortissement, augmentent le nombre d'oscillations de la décharge capables d'impressionner la plaque sensible.

L'amortissement provient de deux causes : la perte d'énergie à l'intérieur des conducteurs sous forme de chaleur de Joule et la perte d'énergie à l'extérieur par radiation du mouvement vibratoire.

L'énergie radiée sera beaucoup amoindrie si l'on donne à l'excitateur une forme fermée et symétrique.

En effet, la variation de la quantité d'énergie contenue dans un espace donné est égale, d'après le théorème de Poynting, à celle d'un fluide fictif dont la vitesse serait représentée en chaque point par un vecteur, le *vecteur radiant*, perpendiculaire au plan de la force électrique et de la force magnétique et égal, dans le système électromagnétique, à l'aire du parallélogramme construit sur ces forces divisée par 4π.

Or la valeur de la force magnétique en un point de l'espace dépend évidemment de la manière dont se composent en ce point les forces magnétiques élémentaires dues à chacun des éléments de courant.

Si l'excitateur possède une forme fermée et symétrique, ces éléments peuvent être associés par groupes de deux dans lesquels, à chaque instant, le courant a la même valeur, mais un sens opposé; la force magnétique et, par suite, le vecteur radiant pourront être considérés comme

([1]) Les oscillations étudiées par Feddersen avaient des périodes comprises entre $\frac{1}{20000}$ et $\frac{1}{400000}$ de seconde; les oscillations hertziennes sont au moins de l'ordre du millionième de seconde.

sensiblement nuls en un point éloigné de l'excitateur ([1]).

La quantité d'énergie rayonnée à travers une sphère de très grand rayon sera donc faible.

Pour ce qui est de la chaleur de Joule, reportons-nous à la théorie de Sir William Thomson.

Si R, L et C désignent la résistance, la self-induction et la capacité de l'excitateur, la condition d'oscillation pour la décharge s'exprime par l'inégalité

$$(1)\qquad R < 2\sqrt{\frac{L}{C}}.$$

L'intensité du courant a alors pour expression

$$(2)\qquad i = \frac{\Delta T}{2\pi L} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin 2\pi \frac{t}{T};$$

Δ est la différence de potentiel des boules de l'excitateur au moment qui précède immédiatement celui où la décharge commence.

Si l'on suppose que R soit négligeable devant $2\sqrt{\frac{L}{C}}$, ce qui est le cas ordinaire, la période T de l'oscillation est donnée par la formule simple

$$(3)\qquad T = 2\pi\sqrt{LC}.$$

Le décrément logarithmique δ a pour valeur $\frac{R}{2L}$ T, ou, en remplaçant T,

$$(4)\qquad \delta = \pi R\sqrt{\frac{C}{L}}.$$

Soit a la valeur de l'intensité à partir de laquelle les

([1]) Cette conclusion n'est valable que si les dimensions de l'excitateur sont négligeables devant la demi-longueur d'onde, car, autrement, la distance des deux éléments considérés introduirait dans les forces élémentaires correspondantes une différence de phase qui ne permettrait plus à ces forces de s'annuler mutuellement.

oscillations ne sont plus capables d'impressionner la plaque sensible.

Considérons les maxima successifs i_0, i_1, i_2, ..., i_n, de i, qui ont lieu respectivement aux temps T, $\frac{5T}{4}$, ..., $\frac{4n+1}{4}T$.

En posant

$$A = \frac{\Delta T}{2\pi L},$$

nous avons

$$i_0 = A e^{-\frac{R}{2L}\cdot\frac{T}{4}},$$

$$i_1 = A e^{-\frac{R}{2L}\cdot\frac{5T}{4}},$$

....

$$i_n = A e^{-\frac{R}{2L}\cdot\frac{4n+1}{4}T}.$$

En écrivant $i_n = a$, nous déterminons le nombre n des oscillations retenues par la plaque.

Cela donne

$$(5) \qquad n = \frac{2L}{RT}\log\frac{\Delta T}{2\pi a L} - \frac{1}{4}.$$

Remarquons, en passant, que, toutes choses égales d'ailleurs, n est d'autant plus grand que R est plus petit.

Pour obtenir une oscillation de période donnée T, il faut choisir le produit LC égal à $\frac{T^2}{4\pi^2}$ (formule 3). Mais cette condition peut être réalisée d'une infinité de manières, suivant la valeur qu'on adopte pour le rapport $\frac{C}{L}$.

La valeur favorable est celle qui rend n maximum.

Égalons à zéro la dérivée $\frac{\partial n}{\partial L}$.

On obtient

$$\frac{\partial n}{\partial L} = \frac{2}{RT}\left(\log\frac{\Delta T}{2\pi a L} - 1\right) = 0,$$

ce qui donne

$$\log\frac{\Delta T}{2\pi a L} = 1.$$

et

$$\frac{\Delta T}{2\pi a L} = e.$$

L'expression (5) se réduit alors à

$$(6) \qquad n = \frac{2L}{RT} - \frac{1}{4}.$$

En remplaçant T par $2\pi\sqrt{LC}$ et $\frac{RT}{2L}$ par δ, la condition du maximum devient

$$(7) \qquad \sqrt{\frac{C}{L}} = \frac{ea}{\Delta}$$

et le nombre d'oscillations correspondant

$$(8) \qquad n = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{4}.$$

Il y a donc une valeur du rapport $\frac{C}{L}$ pour laquelle le nombre d'oscillations visibles sur la plaque, après le développement, est le plus grand possible.

Malheureusement on ne peut utiliser la relation (7) pour déterminer cette valeur favorable, car nous n'avons aucune idée de l'ordre de grandeur de a, c'est-à-dire de l'intensité du courant au-dessous de laquelle les oscillations ne peuvent plus affecter la plaque.

Remarquons que les considérations précédentes reposent sur la seule hypothèse que l'intensité lumineuse de l'étincelle varie, à chaque instant, dans le même sens que le courant qui la traverse, mais sans rien préjuger sur la loi numérique de cette dépendance.

Ce sera donc à l'expérience de fixer le dispositif pour lequel le rapport $\frac{C}{L}$ satisfait à la condition énoncée. Ce rapport est d'ailleurs indépendant de la période de l'oscillation.

En résumé, l'excitateur devra être fermé et symétrique et sa résistance aussi faible que possible; l'expérience

indiquera le rapport qui doit exister entre sa capacité et sa self-induction.

II. — Fonctionnement.

Il importe que l'excitateur ait un jeu intense et régulier.

On réalise au mieux ces deux conditions en faisant éclater l'étincelle dans un diélectrique liquide.

Pour une distance explosive donnée, la différence de potentiel Δ qui produit la décharge est alors très supérieure à celle qui suffirait dans l'air. Or l'intensité du phénomène oscillatoire est proportionnelle à Δ (formule 2). Mais il y a plus.

Quand l'étincelle éclate dans l'air, la décharge n'est franchement oscillante que pour une certaine distance explosive, généralement faible (de quelques millimètres seulement).

Avec un diélectrique liquide, la distance explosive ne paraît pas influer sur la netteté du phénomène; on peut donc produire la décharge avec des différences de potentiel extrêmement considérables en augmentant suffisamment la distance explosive.

Au point de vue de la régularité, le diélectrique liquide présente un autre avantage.

M. Swyngedauw a montré (¹) que la couche d'oxyde qui se forme très rapidement à la surface des boules quand l'étincelle éclate dans l'air, occasionne, dans le cas où la charge se fait par une bobine d'induction, des irrégularités considérables.

Si l'étincelle éclate dans un diélectrique liquide qui ne contient pas l'oxygène au nombre de ses éléments, cette cause de perturbation est alors évitée.

(¹) Thèse n° 920; mai 1897, Paris, et *Comptes rendus*, t. CXXIII, p. 1264; 1896.

Au point de vue particulier de ce travail, le grand avantage du diélectrique liquide réside dans ce fait que toute l'énergie lumineuse d'une décharge qui, si elle avait lieu dans l'air, se produirait sous la forme d'une étincelle longue de 12^{cm} à 15^{cm}, se trouve condensée dans un espace de 2^{mm} ou 3^{mm}. L'étincelle explosive est alors très lumineuse.

Dans l'obscurité elle est presque éblouissante.

Ajoutons enfin qu'il n'est presque jamais nécessaire de nettoyer les surfaces entre lesquelles se produit la décharge, et cela s'explique facilement, puisqu'elles ne s'oxydent pas ([1]). Il suffit de filtrer le liquide de temps à autre, quand, par suite de l'électrolyse, il est chargé de poussière impalpable de charbon.

Divers liquides peuvent être utilisés : le pétrole, l'huile d'olives, l'huile de paraffine, etc.

Celui que j'ai employé, et qui m'a donné, du reste, d'excellents résultats, est l'huile de vaseline, indiquée par Righi.

A l'état de pureté, cette huile est complètement incolore. Quand elle a servi quelque temps, elle jaunit; sa densité diminue, en même temps que sa rigidité électrostatique qui est considérable.

Pas une seule fois, au cours de mes expériences, il ne s'est formé, entre les surfaces explosives, un pont de charbon conducteur, phénomène importun que j'ai eu l'occasion de constater avec le pétrole.

L'huile de vaseline paraît donc réaliser toutes les conditions désirables.

L'emploi d'un carbure d'hydrogène présente cependant un inconvénient qu'il faut signaler.

([1]) Quand on opère dans l'air la décharge perd son caractère oscillatoire au bout de quelques minutes; il devient indispensable de nettoyer soigneusement les surfaces avec un papier d'émeri fin, et de les essuyer ensuite avec un linge imbibé d'alcool pour enlever toute trace d'humidité.

Chaque décharge à travers un tel diélectrique est accompagnée d'une électrolyse qui met en liberté une certaine quantité de charbon en poussière impalpable. Il se forme alors entre les deux boules de l'excitateur une sorte de nuage charbonneux qui est dissipé par les étincelles suivantes. Mais, comme chaque étincelle en produit autant, on voit que la régularité est compromise par l'agitation incessante et capricieuse de ces particules conductrices.

Aussi remarque-t-on, en général, deux formes de décharge. La première a lieu toutes les fois que, pour une cause quelconque, le carbone libre a été chassé de l'espace explosif; l'étincelle éclate alors avec un bruit sec caractéristique et sa lumière est blanc violacé. Quand, au contraire, les flocons charbonneux subsistent dans l'espace explosif, la décharge est moins brusque; elle consiste plutôt en une sorte de flux lumineux de couleur jaune verdâtre (¹).

En général, ces deux formes de décharge se succèdent l'une à l'autre et constituent une irrégularité à laquelle il faut se résigner; elle n'a d'ailleurs d'autre inconvénient que de rendre un peu moins fréquentes les décharges assez lumineuses pour impressionner la plaque.

Il me reste à parler de l'appareil employé pour la charge de l'excitateur.

Comme on le sait, le jeu de la bobine d'induction est sujet à certaines irrégularités qu'il faut essayer d'atténuer. On doit, tout d'abord, rejeter les interrupteurs à trembleur dont l'inconstance est remarquable et sur laquelle, en tous cas, on n'a guère d'action.

L'interrupteur à mercure avec balancier est susceptible de réglage et mérite la préférence.

Établissons d'abord l'importance de la régularité dans le jeu de la bobine.

(¹) Les boules de l'excitateur étaient en laiton.

C'est un fait d'expérience que, lorsque deux étincelles se suivent dans un excitateur quelconque, la seconde éclate pour une différence de potentiel moindre que la première; cela est dû à l'échauffement du diélectrique.

Si l'on a une série d'étincelles qui se suivent à intervalles égaux, il s'établit un équilibre de température et les étincelles finissent par éclater toutes pour la même différence de potentiel : le jeu de l'excitateur est régulier; mais il ne l'est qu'à la condition que les étincelles se suivent à intervalles égaux, c'est-à-dire que le jeu de la bobine soit lui-même régulier.

Or cette condition est très difficile à réaliser, surtout pour les fonctionnements intenses.

Pour les allures modérées, il est facile de régulariser le mécanisme de l'interrupteur en procédant de la manière suivante :

Au moyen d'un rhéostat on réduit le courant inducteur jusqu'à la valeur la plus faible qui soit capable d'animer le balancier. On écarte suffisamment les boules de l'excitateur pour qu'aucune étincelle ne puisse éclater. On laisse l'interrupteur fonctionner pendant quelques minutes; la régularité est parfaite. On diminue alors un peu la résistance utile du rhéostat. Le jeu devient plus fort sans cesser d'être régulier. Au bout de quelques minutes on diminue encore la résistance pendant quelque temps et ainsi de suite. On établit ainsi une très grande régularité pour les fonctionnements qui ne dépassent pas une certaine intensité. Si l'on rapproche alors les boules de l'excitateur, celui-ci entre en activité avec une régularité très satisfaisante. Il est à remarquer que toute irrégularité dans le jeu de l'excitateur se répercute immédiatement sur celui de l'interrupteur. Quand les appareils sont bien réglés ces irrégularités ne sont qu'accidentelles et le fonctionnement redevient aussitôt normal.

III. — Description.

J'ai reconnu la nécessité de construire l'excitateur en trois parties distinctes et facilement séparables : le con-

Fig. 3

densateur, le circuit de décharge et le micromètre à étincelles (voir *fig*. 3). Le condensateur se compose de douze

plaques de laiton ayant pour dimensions 157^{mm} sur 289^{mm} et distantes de 2^{cm}. Les plaques impaires sont groupées électriquement par le moyen d'une barre de laiton carrée dans laquelle sont fixées six lames courtes qui terminent les plaques correspondantes (voir *fig.* 4) [1]. Une deuxième barre relie entre elles les plaques paires. Le tout est plongé dans un bain d'huile contenu dans une cuve de grès.

Fig. 4.



Le circuit de décharge se compose de deux solénoïdes dextrorsum, en fil de laiton argenté de 4^{mm}. Ils comportent chacun soixante-huit spires de 75^{mm} de diamètre, distantes de 13^{mm} environ.

Ces deux solénoïdes sont disposés parallèlement et supportés par des tiges de verre recouvertes d'une couche de gomme laque.

Leurs deux extrémités voisines du micromètre commu-

---

[1] Dans cette figure le condensateur a été sorti de la cuve pour qu'on puisse le voir.

niquent métalliquement avec les deux pôles de cet instrument. D'autre part, deux fils souples permettent de faire communiquer chacune des barres du condensateur avec un point quelconque de chaque solénoïde au moyen d'une borne-pince que l'on fixe en ce point. En déplaçant cette pince, on fait varier la longueur utile du solénoïde correspondant et, par suite, la self-induction du système.

Le micromètre à étincelles est fixé à une plaque d'ébonite servant de couvercle au vase qui contient l'huile de vaseline. Ce vase est en verre de Bohême. Les deux sphères du micromètre sont en laiton. Elles ont 17^{mm} de diamètre. La sphère intérieure est fixe. L'autre est portée à l'extrémité d'une vis de laiton (d'un pas égal à $0^{mm},5$) dont la tête est en ébonite. Le micromètre est disposé de telle sorte que l'étincelle éclate le plus près possible de la paroi du verre, afin de diminuer l'épaisseur de la couche liquide que la lumière doit traverser.

LE MIROIR TOURNANT.

I. — Description.

L'appareil tournant qui m'a servi a été très obligeamment mis à ma disposition par M. Benoist, professeur de Physique au lycée Henri IV. Je suis heureux de pouvoir lui en témoigner ici toute ma reconnaissance.

Cet appareil a été construit par Froment. Il est représenté dans son ensemble avec le moteur qui l'actionne dans la *fig.* 6.

Le miroir et sa monture sont représentés à part (*fig.* 5). La forme extérieure de la monture est celle d'une surface sphérique ou, plus exactement, de la portion de surface sphérique comprise entre deux plans sécants parallèles situés de part et d'autre du centre de la sphère.

La résistance opposée par l'air à la rotation est ainsi notablement diminuée.

La monture et l'axe cylindrique qui la supporte sont d'une seule pièce d'acier.

Le miroir, dû à l'habileté bien connue de M. Werlein, est en verre épais de 3^{mm} environ. L'une de ses faces est concave et argentée; l'autre est plane et recouverte d'un vernis noir. Il est maintenu dans la monture par deux bagues formant écrou.

Fig. 5.

L'axe est supporté par une crapaudine qui sert en même temps de graisseur. À sa partie supérieure, il est terminé en pointe; celle-ci est reçue dans une cavité de forme conique pratiquée à la partie inférieure d'une vis verticale fixée dans le bâti en fonte.

Une petite poulie de laiton, chaussée sur l'axe, transmet à celui-ci la rotation très rapide qu'elle reçoit.

La multiplication de la vitesse est obtenue de la façon suivante.

Un premier axe de rotation (*fig.* 6) porte à la fois une poulie qui reçoit le mouvement du moteur et une roue

Fig. 6.

d'engrenage portant 168 dents. Cette roue commande un pignon de 28 dents monté sur un deuxième axe qui porte en outre une poulie à gorge dont le mouvement est directe-

ment transmis par un cordon, avec une multiplication de 16 environ, à la petite poulie montée sur l'axe du miroir.

Une poulie supplémentaire sert à la fois de directrice et de tenseur pour le cordon; on peut la déplacer d'une certaine quantité en faisant coulisser son support entre deux glissières qui se voient sur la figure. Une vis de pression permet de la fixer dans la position voulue.

La multiplication totale du système est donc représentée à peu près par le facteur 100.

Après plusieurs essais infructueux relatifs au choix du cordon de transmission, qui doit être très résistant et ne présenter ni nœud, ni saillie, dont l'effet serait éminemment destructeur aux vitesses réalisées, j'ai adopté un cordonnet de soie blanche, à trois brins, qui se trouve dans le commerce et dont je réunissais les deux extrémités par une épissure très soigneusement faite.

Ce travail présente quelques difficultés. Le cordonnet a environ $0^{mm},5$ d'épaisseur et il est nécessaire d'employer des aiguilles très fines pour passer les brins les uns dans les autres. Même avec une certaine habitude il faut près de deux heures pour fabriquer un cordon sur lequel on puisse compter.

On doit avoir soin de le faire *un peu trop court*, puis de le soumettre à des tensions convenables qui puissent lui permettre de prendre la presque totalité de l'allongement dont il est susceptible. Il doit alors réaliser la longueur minima qui permette de le monter sur les poulies de l'appareil. Les allongements ultérieurs occasionnés par le fonctionnement seront de peu d'importance et l'on pourra facilement y remédier, entre deux expériences, par le jeu de la poulie tenseur.

Pour communiquer à tout l'appareil le mouvement du moteur j'ai eu recours à la friction directe. Dans ce but, la poulie de fonte qui termine l'axe du moteur et la poulie qu'elle commande sont entourées chacune d'un anneau de

caoutchouc de 5^{mm} d'épaisseur et de 4^{cm} de largeur (c'est la largeur des poulies). L'entraînement ayant lieu sur une grande surface est excellent. Le moteur électrique que j'ai utilisé a été très aimablement mis à ma disposition par MM. Gindre frères, de Lyon, auxquels j'adresse tous mes remercîments.

C'est un moteur Limb, à induit denté, d'une puissance nominale de 440 watts et construit de manière à permettre, par un couplage convenable, un mode quelconque d'excitation. Dans mes expériences, je l'excitais en dérivation.

II. — L'EXPÉRIENCE.

Dispositif expérimental.

Pour que le phénomène oscillatoire dont l'étincelle explosive est le siège puisse être analysé par la rotation du miroir, il faut que l'image de l'étincelle se déplace sur la plaque photographique d'une quantité au moins égale à sa propre largeur ε' pendant la durée d'une demi-oscillation.

La réalisation de cette condition dépend à la fois de la vitesse angulaire ω du miroir et du rapport $\frac{\varepsilon'}{f}$, f désignant la distance du miroir à la plaque sensible. Pour de très courtes oscillations il faudra prendre ω très grand et $\frac{\varepsilon'}{f}$ très petit.

On ne peut pas augmenter indéfiniment la vitesse du miroir. La plus grande valeur qu'elle puisse atteindre est déterminée par la résistance mécanique à la rupture des pièces tournantes. Pratiquement et par mesure de précaution on doit donner à ω une valeur ω_1 notablement inférieure à cette valeur critique.

Pour réduire $\frac{\varepsilon'}{f}$ j'ai employé le dispositif suivant :

L'étincelle explosive e est située dans le plan focal d'une

lentille collimatrice L de foyer F (*fig.* 7). Les rayons parallèles qui émanent de cette lentille tombent sur le miroir et viennent former leur image dans le plan focal de celui-ci, en ε'.

Fig. 7.

Si nous désignons par ε la largeur du trait de feu qui constitue l'étincelle explosive, nous avons

$$(1) \qquad \frac{\varepsilon'}{f} = \frac{\varepsilon}{F}.$$

On peut toujours prendre F assez grand pour que $\frac{\varepsilon'}{f}$ soit aussi petit que l'on veut, et cela, *sans affaiblir l'intensité de l'image* ε', car si, d'un côté, la quantité de rayons qui contribuent à la formation de cette image est proportionnelle à $\frac{1}{F^2}$, d'un autre côté sa surface varie proportionnellement à ε'^2, c'est-à-dire à $\frac{1}{F^2}$, puisque l'on a, à cause de (1) :

$$\varepsilon'^2 = \varepsilon^2 f^2 \frac{1}{F^2}.$$

L'éclairement de l'image par unité de surface est donc indépendant de F.

On vérifie aussi aisément la proposition suivante : *On peut, sans altérer le rapport* $\frac{\varepsilon'}{f}$, *rendre l'intensité lumineuse de l'image aussi grande qu'on le désire en diminuant suffisamment la distance focale f du miroir.*

Ces considérations permettent de fixer les conditions de

l'expérience : il faudra prendre une lentille collimatrice d'assez long foyer pour que la dissociation soit possible; en même temps on donnera au miroir une distance focale assez petite pour que l'image de l'étincelle soit capable d'impressionner une plaque sensible.

En pratique on ne s'astreint pas à placer l'étincelle au foyer de la lentille. On serait amené à employer des lentilles de plusieurs mètres de distance focale. On se contente, pour réduire le rapport $\frac{\varepsilon'}{f}$, d'augmenter la distance de la lentille à l'étincelle; ces deux quantités varient, en effet, en sens contraire, suivant une loi qui se rapproche d'autant plus de celle de la proportionnalité inverse que la distance de la lentille au miroir est plus petite.

J'ai adopté finalement une longueur d'un peu plus de 5^{m} pour la distance de l'étincelle à la lentille et de 25^{cm} pour la distance focale du miroir.

Mesure de la vitesse du miroir.

Lorsqu'on met le miroir en mouvement il ne tarde pas à donner un son qui s'élève en même temps que la vitesse. C'est le phénomène bien connu du *son d'axe*. Le nombre de vibrations par seconde est égal au nombre de tours du miroir pendant le même temps.

Je m'en suis assuré de deux manières.

La première consiste à opérer sur de faibles vitesses.

L'œil peut alors facilement compter les tours du moteur pendant un certain temps, mesuré au chronomètre, une minute, par exemple; il est alors facile d'obtenir le nombre de tours du miroir par seconde, la multiplication de vitesse de l'appareil tournant étant connue. On détermine, d'autre part, la hauteur du son par comparaison avec les notes d'un harmonium.

Il suffit, du reste, d'opérer approximativement puisque, les deux nombres cherchés devant être multiples l'un

de l'autre, il ne s'agit que de déterminer ce multiple.

Il a été trouvé égal à l'unité.

On peut opérer autrement.

Si l'on souffle sur le miroir pendant qu'il tourne, chacun des bords circulaires de la monture produit à chaque tour une interruption dans le mouvement de l'air. Il y a, par suite, deux vibrations complètes par tour. Or le son correspondant est exactement à l'octave de celui donné spontanément par le miroir. Ce dernier correspond donc à une vibration par tour.

Les vitesses généralement utilisées pour les expériences étaient comprises entre 400 et 500 tours par seconde. Mais on pouvait aller beaucoup plus loin. Le son le plus élevé que l'on ait obtenu est le la_4. Il correspond à 870 tours par seconde.

Conduite de l'expérience.

Toutes les conditions nécessaires étant réalisées, on lance le miroir à la vitesse voulue et l'on fait entrer l'excitateur en fonctionnement.

La pièce où l'on opère, protégée de la lumière extérieure par des rideaux noirs, est éclairée par une faible lumière rouge, la manœuvre des appareils n'étant pas possible dans l'obscurité complète.

La plaque sensible, supportée par un châssis spécial, est protégée contre le rayonnement direct de l'étincelle par un écran convenablement disposé.

Les seuls rayons qu'elle peut recevoir sont ceux qui ont traversé la lentille et se sont réfléchis sur le miroir.

L'observateur se place derrière le châssis et attend qu'une étincelle éclate dans une position du miroir qui permette aux rayons réfléchis de tomber sur la plaque; il voit alors une traînée lumineuse apparaître sur celle-ci : c'est l'image dilatée de l'étincelle.

Dans une vision aussi rapide il n'est pas possible de

reconnaître la forme oscillatoire de la décharge. Celle-ci n'apparaîtra qu'au développement.

Lorsque le rapport $\frac{C}{L}$ de la capacité à la self-induction est très petit, la durée du phénomène est très courte ; les étincelles sont à peine dilatées par la rotation du miroir.

A mesure que $\frac{C}{L}$ croît, la période $T = 2\pi\sqrt{LC}$ restant constante, on voit la traînée lumineuse s'allonger de plus en plus sur la plaque; le nombre d'oscillations contenu dans chaque étincelle augmente donc en même temps que $\frac{C}{L}$.

Je n'ai pas poursuivi très loin cette recherche car, pour donner à $\frac{C}{L}$ des valeurs de plus en plus grandes, tout en maintenant constante la période c'est-à-dire le produit LC, il faut employer des capacités de plus en plus considérables, ce qui n'est guère réalisable avec la forme de condensateur adoptée. Aussi loin que j'ai pu aller, l'étendue de l'étincelle dilatée croissait en même temps que $\frac{C}{L}$. La valeur de ce rapport, calculée à la page 27, et pour laquelle le nombre d'oscillations contenu dans chaque étincelle serait maximum dépasse donc les valeurs réalisées.

Développement.

En toute hypothèse, la durée totale de l'étincelle explosive n'est qu'une fraction très faible de seconde, de l'ordre du $\frac{1}{100\,000}$ au moins.

Il faut donc s'attendre à voir l'image se développer assez difficilement.

En fait, j'abandonnai bientôt le développement pyrogallique pour lui substituer le développement plus puissant au métol.

Je préparais les deux solutions suivantes :

Solution A.		*Solution* B.	
Eau	500cc	Eau	500cc
Métol.......... ...	10gr	Carbonate de potasse ..	100gr
Sulfite de soude....	100gr		

Je versais dans une cuvette 30cc d'eau distillée, 30cc de la solution A et 20cc de la solution B.

Il faut pousser franchement le développement jusqu'au voile. On arrête au moment où celui-ci a acquis une certaine intensité que l'habitude fait reconnaître aisément.

On peut supprimer les 30cc d'eau dans la formule précédente. Le bain obtenu est plus puissant encore.

Malgré cela, il arrive assez souvent que des plaques, sur lesquelles on est absolument sûr d'avoir vu tomber de belles étincelles, ne donnent rien ou presque rien au développement; j'attribue ce résultat négatif à une sensibilité moindre de la couche de gélatinobromure. Il est probable, en effet, que toutes les plaques d'une même boîte ne sont pas d'une sensibilité bien égale. Les plus sensibles seules seraient impressionnées par la lumière de l'étincelle dont la durée est infinitésimale, tandis que les autres ne le seraient pas.

Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que, d'un autre côté, un bain *entièrement neuf* est souvent absolument nécessaire pour révéler l'épreuve. Un bain neuf dans lequel on vient de développer une plaque est quelquefois impuissant à révéler l'image d'une autre que l'on y plonge de suite. En certains cas on a pu constater que les développements successifs faits dans le même bain donnent des épreuves qui vont en diminuant rapidement d'intensité.

Il paraît donc nécessaire, pour réussir, d'employer les plaques les plus sensibles d'une même série et de développer dans un bain entièrement neuf. Il est inutile de dire que les bains vieux de quelques heures seulement ne donnent aucun résultat. J'ai essayé de sursensibiliser les plaques que j'employais par immersion de cinq minutes dans le bain suivant :

Alcool..........................	100cc
AzO^3Ag à 2,5 pour 100............	5
AzH^3..........................	10

On laisse ensuite sécher spontanément.

Il ne faut pas tarder à utiliser les plaques ainsi préparées. Au bout de quelques jours elles s'altèrent et donnent un voile au développement. Il est bon de s'en servir dans les vingt-quatre heures de la préparation.

III. — Les épreuves.

Leur caractère. — Essayons de pénétrer le mécanisme par lequel le phénomène lumineux se lie dans l'étincelle au phénomène électrique. Lorsque la décharge a lieu dans l'air l'explication est très simple.

On sait depuis longtemps que l'étincelle qui éclate entre deux conducteurs chargés à des potentiels de signes contraires ne présente pas le même aspect à ses deux extrémités.

Ce fait peut s'expliquer par la différence que présentent les particules arrachées aux électrodes lorsqu'on les étudie au microscope.

M. Wachter (¹) a montré, en effet, que les particules arrachées à l'électrode positive ont des dimensions parfaitement mesurables au microscope et peuvent devenir incandescentes, tandis que les particules négatives échappent à toute mesure *et ne deviennent jamais incandescentes;* elles paraissent entraînées par volatilisation.

Il y aurait donc, à l'extrémité positive, arrachement de particules solides incandescentes, et, à l'extrémité négative, dégagement de vapeurs métalliques obscures. Dans la décharge oscillante les électrodes changent de signe chaque fois que le courant se renverse. Chacune des extrémités

(¹) *Wied. Ann.,* t. XVII, p, 903; 1882.

de l'étincelle est donc alternativement brillante et pâle : d'où la possibilité de dissocier celle-ci par la rotation rapide d'un miroir. Il est à remarquer que les deux séries de points lumineux et obscurs qui correspondent à chacune des extrémités de l'étincelle doivent être alternées, c'est-à-dire qu'à un point lumineux de l'une doit correspondre, dans l'autre, un point obscur et *vice versa.*

Tous ces caractères sont bien ceux des épreuves obtenues et décrites par Feddersen [1].

Les choses semblent ne pas se passer ainsi dans le cas où la décharge a lieu à travers un diélectrique liquide.

Ce qui frappe tout de suite dans les épreuves qu'on obtient alors, c'est qu'il n'y a pas alternance d'un bord à l'autre, comme si, à chaque instant, l'étincelle possédait sur toute sa longueur le même éclat, variable d'ailleurs avec la phase de l'oscillation.

Il est probable que la volatilisation du métal à l'électrode négative ne peut se réaliser dans le liquide diélectrique; l'étincelle serait alors entièrement constituée par des particules solides incandescentes dont l'éclat suivrait une loi périodique synchrone de celle de la décharge.

Leur mesure. — Il n'est pas nécessaire de regarder longtemps une de ces épreuves pour se convaincre que toutes les oscillations d'une même décharge sont sensiblement égales. On peut en effectuer la mesure à la machine à diviser.

De l'étendue d'une alternance lumineuse mesurée avec soin, on peut déduire la période de l'oscillation, la vitesse angulaire du miroir et sa distance à la plaque sensible étant connues.

L'ordre de grandeur de cette période est du millionième de seconde. La plus petite valeur que j'ai obtenue pour cette quantité est inférieure à $\frac{1}{5000000}$ de seconde.

---

(1) FEDDERSEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LXIX, p. 178; 1863.

Le nombre d'oscillations n contenues dans une seule étincelle dépend, comme nous l'avons vu, du rapport $\frac{C}{L}$. Il varie entre deux ou trois et dix ou douze. Dans un certain cas on a pu en compter plus de quatorze.

Il est possible de déduire de ce nombre une limite supérieure du décrément de l'excitateur.

Nous avons trouvé, en effet (p. 27), que le maximum de n est égal à

$$\frac{1}{\delta} - \frac{1}{4}.$$

Donc

$$n \leqq \frac{1}{\delta} - \frac{1}{4}.$$

Dans le cas de $n = 3$ on trouve

$$\delta \leqq 0,30,$$

et dans celui où $n = 14$

$$\delta \leqq 0,07.$$

Ces conclusions seraient rigoureuses s'il n'y avait pas d'amortissement par rayonnement, les formules de la page 27 ayant été établies dans cette hypothèse.

Bien que l'on ait donné à l'excitateur une forme fermée et symétrique, il n'est pas sûr que cette condition soit suffisamment réalisée. On doit donc considérer les nombres que nous venons d'obtenir comme des limites supérieures de la seule partie du décrément relative à la chaleur de Joule.

CONCLUSIONS.

L'application du miroir tournant à l'étude de l'excitateur électrique montre la présence dans cet appareil d'une oscillation unique, de période bien définie.

Il faut donc renoncer à l'explication de la résonance multiple proposée par MM. Sarasin et de la Rive et d'après laquelle l'excitateur émettrait un spectre continu de radia-

tions : l'excitateur possède une période et un amortissement bien déterminés, ce qui est conforme à la théorie de Sir W. Thomson.

Il faut également renoncer à l'ingénieuse explication proposée par M. Swyngedauw [1] et d'après laquelle il y aurait, dans chaque décharge, grâce à l'échauffement dû à l'étincelle, une série d'oscillations successives de périodes progressivement décroissantes, depuis la valeur $T_0 = \infty$ jusqu'à la valeur limite $T = 2\pi\sqrt{LC}$.

Les épreuves que j'ai obtenues ne confirment pas cette manière de voir, toutes les oscillations d'une même décharge étant sensiblement égales.

Ceci ne doit pas nous surprendre. A supposer, en effet, que l'échauffement dû à l'étincelle ait pour résultat de diminuer rapidement sa résistance, il ne faut pas oublier que Feddersen a montré expérimentalement l'indépendance de la période par rapport à la résistance du circuit, et cela dans des limites très étendues [2].

La seule explication possible de la résonance multiple est donc celle de M. Poincaré.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser à M. Lippmann l'expression de ma vive reconnaissance pour l'hospitalité tout particulièrement bienveillante que j'ai reçue au Laboratoire des Recherches physiques et pour les éminents conseils qu'il a bien voulu me donner au cours de ces recherches.

Je tiens aussi à exprimer à M. Maneuvrier, Directeur-adjoint du même Laboratoire, mes sentiments de gratitude pour le sympathique intérêt qu'il n'a cessé de témoigner à l'égard de mon travail.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 556; 1897.

(2) FEDDERSEN, *loc. cit.*, p. 205.

SUR QUELQUES COMPOSÉS DU TÉLÉNIUM ET DU TELLURE;

PAR M. R. METZNER.

INTRODUCTION.

Le sélénium et le tellure ont été placés par Dumas dans un même groupe naturel, en tête duquel sont l'oxygène et le soufre. Le présent Travail a été entrepris, à l'origine, pour examiner quelques propriétés du tellure : comme, chemin faisant, je constatais des différences capitales entre les composés du tellure et les composés correspondants du soufre, je fus amené à examiner les corps que j'étudiais précisément au point de vue de cette différence. Seulement, au lieu de prendre pour point de comparaison les composés du soufre, je pris ceux du sélénium qui sont moins bien connus et qui m'ont amené en même temps à confirmer l'analogie de celui-ci avec le soufre.

On base habituellement le rapprochement du tellure et du soufre sur la considération des hydrogènes telluré et sulfuré, en se fondant surtout sur l'analogie des formules; car l'arsenic et l'antimoine se combinent aussi à l'hydrogène pour donner des composés d'une stabilité comparable à celle des premiers.

Pour éclairer, sinon pour décider la question, il convient d'examiner des composés du sélénium et du tellure obtenus avec des corps appartenant à des familles naturelles différentes; je me suis adressé aux combinaisons avec l'oxygène, les haloïdes et l'azote.

I. *Composés oxygénés.* — L'acide tellureux a des propriétés acides faibles; au contraire, il se combine avec les acides avec un dégagement de chaleur considérable.

J'ai pris, comme exemple de ces combinaisons, le sulfate : celui-ci a une stabilité comparable à celle du sulfate

de zinc, quoique un peu plus faible, en sorte qu'il constitue le meilleur composé dans lequel il convient de faire entrer le tellure pour en effectuer le dosage. Au contraire, le sulfate d'acide sélénieux que j'ai préparé se décompose facilement, venant se placer entre le sulfate d'acide tellureux et celui d'acide sulfureux de Rose. Les trois corps ont d'ailleurs des formules différentes qui sont les suivantes :

$$2TeO^2 + SO^3,$$
$$SeO^2 + SO^3,$$
$$SO^2 + 2SO^3.$$

Avec le degré d'oxydation suivant, l'ordre des trois corps ne reste plus le même, et si le sélénium se montre proche voisin du soufre, le tellure s'en écarte absolument.

Les anhydrides ont des stabilités qui vont en croissant du sélénique, que j'ai montré être endothermique, au tellurique qui résiste au rouge sombre. Leur action sur l'eau est absolument différente, l'anhydride tellurique se dissolvant avec lenteur dans l'eau bouillante, ce qui ne m'a pas permis de mesurer sa chaleur de dissolution.

Passe-t-on aux acides, ils sont aussi différents par leur formule et leur basicité.

J'ai indiqué deux procédés permettant d'obtenir rapidement de grandes quantités d'acide sélénique, et j'ai pu étudier ses hydrates qui sont aussi voisins de ceux de l'acide sulfurique qu'on peut le souhaiter. Même formule, presque même chaleur de formation ou de dissolution.

Avec l'acide tellurique, apparaît un hydrate de formule différente, correspondant à trois molécules d'eau : c'est celui qui se forme le plus habituellement. Sa chaleur de dissolution est négative et il perd son eau avec la plus grande facilité.

Des acides passe-t-on aux sels, on constate que la chaleur de formation des séléniates est absolument comparable à celle des sulfates; l'action des bases sur l'acide

sélénique présentant jusque dans les plus petits détails (formation des séléniates acides) les mêmes particularités qu'avec l'acide sulfurique.

La chaleur de formation des tellurates se montre absolument différente. Les sels correspondants du soufre et du sélénium cristallisent de la même façon ; mais, tandis, par exemple, que le sulfate et le séléniate de potasse isomorphes cristallisent facilement anhydres, il m'a été impossible d'obtenir le tellurate neutre de potasse autrement que combiné à une molécule d'eau.

Alors que les sulfates et séléniates donnent naissance à de nombreux sels doubles isomorphes dits *de la série magnésienne,* rien de pareil ne se produit avec le tellure.

Mes essais n'ont pas été plus heureux avec les aluns ; je ne sache pas que l'on en connaisse un seul qui renferme du tellure et je n'ai pu en préparer.

II. *Composés haloïdes.* — Les propriétés basiques de l'acide tellureux se retrouvent dans les combinaisons haloïdes du tellure, et j'ai pu combiner ces sels haloïdes avec les hydracides correspondants : avec les composés du sélénium je n'ai rien pu obtenir d'analogue.

III. *Combinaisons avec l'azote.* — On connaissait des combinaisons du soufre et du sélénium avec l'azote, j'ai cherché à en obtenir avec le tellure : celui-ci donne aussi un azoture.

L'existence de ce composé ne peut constituer une analogie entre les trois corps ; on constate, en effet, à mesure que l'on y regarde de plus près, que tous les corps simples peuvent se combiner à l'azote. L'analogie ne pourrait provenir que d'une similitude, non seulement de formule (les anhydrides sélénique et tellurique en sont la preuve), mais surtout de propriétés ; or, l'azoture de tellure comme celui de sélénium est une matière extrêmement dangereuse à manier et dont l'étude est si difficile qu'elle est forcément incomplète.

Il paraît certainement téméraire d'accepter la proposi-

tion de Redgers et de rattacher le tellure au groupe du platine, en se basant sur l'isomorphisme de l'osmiate et du tellurate de potasse; d'autre part, on voit qu'il y a de grandes raisons de penser qu'il y a peu d'analogies entre le tellure et le sélénium. Sans doute les tellurates sont encore bien mal connus, mais on ne peut s'empêcher de remarquer que, même en dehors d'eux, pas un seul cas d'isomorphisme entre les composés du sélénium et du tellure n'est connu. Sans exagérer la portée de ce fait, il ne peut être regardé comme sans importance.

On a proposé de rapprocher le tellure de l'antimoine et peut-être du bismuth, en se basant pour le premier sur l'existence des combinaisons avec l'hydrogène et de sulfates formés par les oxydes de tellure, d'antimoine et sur celles du bismuth. Brauner a, en outre, montré l'existence d'un composé renfermant

$$(C^4H^4O^6)^2Ag^2TeO^2, 2H^2O,$$

et qui n'est autre qu'un émétique à base d'argent et de tellure.

Les travaux les plus récents sur la place du tellure dans la classification : ceux de Brauner, de Staudenmaier et de Redgers, ont été entrepris avec l'idée préconçue de trouver pour le poids atomique du tellure une valeur correspondant à la place que lui assigne la loi périodique. Brauner va même jusqu'à affirmer, malgré ses expériences, qui lui donnent pour le tellure un poids atomique plus élevé que celui de l'iode, que cela tient à ce que le tellure le plus pur que nous sachions préparer renferme au moins deux corps nouveaux qui lui sont mélangés.

Cette hypothèse hasardée que rien ne justifie, ni dans les expériences de Brauner, ni dans celles des savants qui se sont occupés de la question après lui, n'a pas été suivie encore de la découverte des prétendus corps nouveaux qui seraient mêlés au tellure.

J'ai repris la détermination du poids atomique, en opé-

rant sur du tellure cristallisé et en m'entourant de toutes les garanties possibles pour la pureté de ce corps et des composés que j'ai utilisés dans ce but.

Les points que j'ai choisis pour étudier l'histoire du sélénium et du tellure m'ont été signalés par mon maître, M. A. Ditte, qui n'a cessé de me prodiguer les encouragements et de me donner des conseils. J'espère que ce travail aura pu contribuer à appeler l'attention sur les différences considérables qui séparent le sélénium du tellure et peut-être à montrer que l'analogie admise actuellement entre ces deux corps est dénuée de fondement.

L'étude du tellure est très difficile, sans doute à cause de l'état de polymérisation de ses composés; qu'il me soit permis de rappeler, à ce sujet, le mot de Berzélius, qui avait quelque raison de le connaître :

« Je n'ai jamais travaillé substance où il soit plus difficile d'obtenir des résultats constants. »

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE.

Historique. — L'acide sélénique pur est assez difficile à obtenir, surtout quand on veut en préparer une quantité notable. Ce n'est pas cependant que les procédés manquent : on suit habituellement ceux indiqués par Hauer (1) et par Thomsen (2).

Dans le premier procédé, l'oxydation est obtenue en fondant de l'acide sélénieux avec du nitrate de potasse, opération qui ne s'effectue qu'avec des pertes considérables d'acide sélénieux, quelques précautions qu'on prenne, en raison de la grande différence de volatilité des deux substances.

(1) V. Hauer, *Jahresb.*, 1860, p. 85.

(2) Thomsen, *Bulletin de la Société chimique,* t. XIII, p. 311.

On transforme ensuite le séléniate de potasse en séléniate de chaux, ce qui produit une nouvelle perte de matière, car, le séléniate de chaux étant notablement soluble dans l'eau, on est amené à concentrer la dissolution de séléniate; or celle-ci contient un excès de nitrate de potasse assez considérable, de telle sorte qu'on obtient une masse de séléniate de chaux, toujours mélangé de nitrate de potasse; il faut donc laver abondamment pour se débarrasser de celui-ci, et l'on perd ainsi, d'une manière inévitable, une partie du séléniate de chaux. Enfin il faut effectuer une ébullition avec de l'oxalate de cadmium, opération difficile en présence de l'oxalate de chaux qui se forme, puis précipiter le cadmium par l'hydrogène sulfuré et faire bouillir de nouveau pour se débarrasser de l'excès de gaz : la méthode est très pénible et d'un rendement peu avantageux.

Celle de Thomsen a sur la précédente l'avantage de donner un acide sélénique rigoureusement pur. Elle consiste à transformer l'acide sélénieux en sélénite d'argent, puis à oxyder celui-ci par le brome, jusqu'à obtenir une légère coloration rouge de la liqueur; la dissolution d'acide sélénique ainsi obtenue est bien exempte d'acide sélénieux : c'est le but que poursuivait Thomsen, mais elle exige un poids de nitrate d'argent plus de trois fois supérieur à celui de l'acide sélénieux à oxyder; ce qui empêche, comme je l'ai fait, d'oxyder en une seule opération 400^{gr} à 500^{gr} de cet acide.

Oxydation de l'acide sélénieux par l'acide permanganique.

Pour ces différentes raisons, j'ai été amené à essayer l'oxydation de l'acide sélénieux par les permanganates, ou mieux par l'acide permanganique. Les premiers oxydent avec la plus grande facilité l'acide sélénique dissous : avec celui de potasse, par exemple, il se produit du sesquioxyde

de manganèse et, si l'on opère en présence d'un excès de permanganate, l'oxydation est complète. La réaction est la suivante, comme il est facile de s'en assurer à l'aide de deux liqueurs titrées :

$$Mn^2O^7, K^2O + 4\,SeO^2 = 3\,SeO^3 + SeO^4K^2 + Mn^2O^3.$$

Si l'on opère en liqueurs étendues, le sesquioxyde de manganèse produit ne se dissout pas dans l'acide sélénique, en sorte que la liqueur obtenue est incolore ou ne présente qu'une légère couleur rosée due au permanganate en excès; en se plaçant dans ce dernier cas, on est absolument certain, d'une part, qu'il ne reste plus trace d'acide sélénieux; qu'il n'y a pas de manganèse dissous, ni à l'état de protoxyde, ni à l'état de sesquioxyde, et, en opérant avec soin, on peut faire en sorte que la teinte rose obtenue corresponde à moins de 1 dix-millionième de permanganate.

On obtient ainsi un mélange de séléniate de potasse avec de l'acide sélénique en excès; pour passer de là à l'acide sélénique pur, on pourrait précipiter la potasse avec de l'acide hydrofluosilicique bien exempt d'acide fluorhydrique; l'opération est parfaitement réalisable, mais elle devient pénible quand on veut agir sur une masse un peu importante d'acide sélénieux, et elle entraîne des pertes notables d'acide sélénique.

J'ai préféré employer comme oxydant l'acide permanganique lui-même, retiré du permanganate de baryte, avec de l'acide sulfurique titré.

Pour avoir de l'acide sélénique rigoureusement pur, il convient de préparer soi-même le permanganate de baryte, ce qui est aisé en se servant de la méthode indiquée par MM. Rousseau et Bruneau [1]; l'acide qu'on obtient

---

[1] G. Rousseau et B. Bruneau, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 229; 1881.

en faisant usage du sel cristallisé du commerce ne renferme cependant que des quantités très faibles d'impuretés.

Un dosage de baryte et une liqueur titrée d'acide sulfurique permettent d'effectuer *exactement* la séparation, ce qui est important à cause de la solubilité du séléniate de baryte. On vérifie que la précipitation est exactement effectuée en prélevant un échantillon qu'on sépare en deux parties égales; on ajoute dans la première de l'acide sulfurique, dans la seconde un sel de baryte, et l'on doit rejeter l'acide permanganique si l'une des deux liqueurs donne au bout de vingt-quatre heures un précipité, si peu important qu'il soit.

Disons en passant que, pour effectuer le dosage de la baryte, il convient de détruire au préalable l'acide permanganique par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à obtenir une liqueur absolument incolore; si l'on opère autrement, le sulfate de baryte précipité est coloré en rose, couleur dont je n'ai pu le débarrasser par aucun réactif de la voie humide.

Pour oxyder l'acide sélénieux, il ne faut employer que des dissolutions étendues de cet acide; de plus, pour éviter la formation de séléniate ou de sélénite de protoxyde de manganèse, qui, étant insolubles, occasionneraient la perte d'une partie du sélénium, il convient de verser l'acide sélénieux dans l'acide permanganique, de manière que l'oxydant soit toujours en excès. Quand la décoloration est complète, on sépare avec le filtre une masse volumineuse d'oxyde hydraté de manganèse, qu'on lave à l'eau chaude pour lui enlever tout l'acide sélénique qu'il contient, puis on évapore les eaux de lavage de manière à revenir sensiblement au volume primitif. On constate alors toujours qu'une goutte d'acide permanganique, ajoutée à la liqueur, est décolorée, que celle-ci contient encore, par conséquent, un peu d'acide sélénieux

libre ou combiné. On peut s'assurer, d'autre part, qu'elle renferme toujours aussi une proportion variable, mais excessivement faible, de manganèse, introduite surtout pendant la concentration.

Pour se débarrasser à la fois de ces deux matières, on ajoute un peu d'acide permanganique qui oxyde les dernières traces d'acide sélénieux et transforme en même temps le sel de protoxyde de manganèse en sel de sesquioxyde; la liqueur prend alors une teinte extrêmement foncée due à ce dernier sel.

Deux cas peuvent se présenter, suivant les quantités relatives d'acide sélénieux non oxydé et de protoxyde de manganèse que contenait la liqueur; parfois, au bout d'une douzaine d'heures, l'oxyde de manganèse, provenant de la décomposition du sel de sesquioxyde, est complètement séparé; d'autres fois, au contraire, il est nécessaire de chauffer la liqueur presque à l'ébullition pour obtenir ce résultat. On y arrive dans tous les cas en ajoutant une goutte d'acide sélénieux qui détermine la séparation de l'oxyde au bout de quelques instants, tout comme si l'on avait affaire à de l'oxyde colloïdal.

Dans tous les cas on ajoute à la liqueur incolore assez d'acide permanganique pour qu'en la regardant sous une épaisseur de 30^{cm}, elle ait une coloration rose sensible, qui doit persister vingt-quatre heures après : il suffit alors de concentrer pour avoir un acide sélénique bien exempt d'acide sélénieux et renfermant une trace de manganèse non appréciable à la balance.

Le procédé indiqué plus haut pour la séparation du manganèse s'applique dans des conditions qui en font une méthode analytique commode; en essayant, par exemple, de précipiter le manganèse de son sulfate, j'ai obtenu une précipitation complète de l'oxyde.

Pendant la concentration de l'acide sélénique, la couleur rose disparaît par suite de la destruction de la trace

d'acide permanganique qu'il renferme, et la liqueur demeure incolore jusque vers 200° à 210°. Si l'on pousse la concentration plus loin la coloration reparaît; il y a donc, dès cette température, réduction partielle de l'acide sélénique, et c'est une limite supérieure qu'il ne faut pas dépasser si l'on veut obtenir un produit bien exempt d'acide sélénieux.

PRÉPARATION DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

Électrolyse du séléniate de cuivre. — Le sélénium étant transformé en acide sélénieux dissous, on oxyde celui-ci par un courant de chlore. La réaction qui se produit est la suivante :

$$SeO^2 \text{diss.} + 2Cl + H^2O = 2HCl + SeO^3 \text{diss.};$$

elle est exothermique et dégage environ 30^{Cal}.

Il convient de ne pas opérer sur une liqueur trop concentrée; il ne faut pas dépasser une teneur de 10 pour 100 si l'on veut avoir une oxydation complète. Quand la liqueur a pris une belle teinte jaune, et qu'elle répand une forte odeur de chlore, on interrompt le courant et l'on constate sur une prise d'essai qu'il ne reste plus d'acide sélénieux. On procède alors à la neutralisation du mélange d'acides sélénique et chlorhydrique, au moyen d'oxyde de cuivre pur provenant de la calcination du nitrate; celui-ci se dissout rapidement en donnant une liqueur d'abord verte, qui devient d'un beau bleu quand la neutralisation est près d'être obtenue. On ajoute enfin de l'oxyde de cuivre précipité du nitrate et parfaitement lavé à l'eau chaude, après qu'on l'a fait bouillir dans de l'eau pour diminuer son volume. Cet oxyde se dissout bien plus rapidement que l'oxyde calciné et l'on arrive, grâce à lui, à neutraliser aisément l'acide sélénique. La dissolution obtenue, mélange de chlorure et de séléniate de cuivre, est évaporée

à chaud; elle laisse déposer par refroidissement de beaux prismes de séléniate de cuivre qu'on égoutte, qu'on essuie sur du papier et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations effectuées en laissant refroidir des liqueurs saturées à chaud : ce sel étant, comme nous le verrons plus loin, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Le mélange de chlorure et de séléniate prend, à mesure qu'on en sépare ce dernier, une belle teinte vert émeraude; le chlorure de suivre étant déliquescent, on peut pousser la concentration jusqu'à consistance sirupeuse : la solution ne contient plus alors de séléniate de cuivre insoluble dans le chlorure de cuivre concentré, comme je m'en suis assuré.

Le chlore, qui m'a servi dans ces oxydations, était fourni par un réservoir de fer renfermant ce gaz à l'état liquide; je n'ai donc éprouvé d'embarras d'aucune espèce dans la préparation du séléniate de cuivre. J'ai toutefois pensé qu'il serait plus aisé d'opérer l'oxydation avec le brome et j'ai essayé l'opération dans les mêmes conditions de dilution que pour le chlore.

La réaction qui peut se produire est la suivante :

$$SeO^2 \text{diss.} + 2Br + H^2O = 2HBr + SeO^3 \text{diss.};$$

elle dégage $10^{Cal},4$ environ, mais l'oxydation qui se produit partiellement quand on verse de l'eau de brome dans une solution d'acide sélénieux n'est jamais complète, et si l'on ajoute la quantité théorique de brome nécessaire pour oxyder une quantité déterminée d'acide sélénieux, la liqueur reste colorée par du brome en même temps qu'il reste de l'acide sélénieux non oxydé.

Propriétés du séléniate de cuivre. — J'ai profité de la quantité relativement considérable (plusieurs kilogrammes) de séléniate de cuivre que j'ai obtenue pour examiner quelques-unes de ses propriétés.

Solubilité. — Elle varie beaucoup avec la température.

J'ai trouvé par exemple dans un litre de solution saturée :

A 15°	257^gr de séléniate
A 35°	346 »
A 55°	435 »

A une température plus élevée, vers 70°, une dissolution saturée de séléniate de cuivre se décompose, comme l'a indiqué Mitscherlich ([1]), en laissant déposer une matière verte cristallisée que ce savant n'a pas analysée. Le dépôt est d'autant plus abondant que la liqueur renferme davantage de séléniate, de sorte que pour en obtenir une quantité notable il convient de partir d'une liqueur saturée vers 50°. Cette substance est constituée par de petits prismes clinorhombiques vert clair, transparents et non modifiés. Si on les lave rapidement à l'eau froide, dans laquelle ils sont peu solubles, afin de les débarrasser du séléniate qui les mouille, puis qu'on les sèche, il est facile d'y doser le cuivre (par électrolyse) et le sélénium. J'ai trouvé ainsi :

	I.	II.	Moyenne.
Cuivre......	31,0	29,9	30,45
Sélénium....	27,0	26,8	26,9

tandis que le séléniate de cuivre renferme seulement 20,9 pour 100 de cuivre. Le rapport du cuivre au sélénium est d'après cela de trois atomes du premier pour un du second : on est donc en présence d'un séléniate basique dont on peut exprimer la composition par une formule telle que $2(CuO\,SeO^3)CuO,\ nH^2O$; la valeur $n = 5$ qui donne

$$2(CuO, SeO^3)CuO, 5H^2O$$

correspond très sensiblement au résultat des analyses, puisqu'elle exige théoriquement :

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXXVII.

Cuivre	31,1
Sélénium	26,7

Le séléniate de cuivre se dissout, surtout à chaud, dans l'acide sélénique étendu de trois à quatre fois son volume d'eau.

Par refroidissement la liqueur laisse déposer des prismes striés bleu pâle dans lesquels j'ai trouvé :

Cuivre	20,60
Sélénium	27,0

et qui ont, par suite, la même composition que les cristaux primitifs.

Quand on augmente la quantité d'acide sélénique, les cristaux bleus se transforment en une matière grenue, blanche, qui, au microscope et sous un faible grossissement, apparaît comme formée de cristaux tabulaires, transparents et incolores. Leur analyse ainsi que celle des produits précédents a été faite en électrolysant leur dissolution, pesant le cuivre séparé et prenant le titre acidimétrique de la liqueur à laquelle on parvient; elle a donné :

	I.	II.
Cuivre	25,6	25,5
Sélénium	33,8	33,9

ce qui conduit à la formule

$$CuO, SeO^3, 2H^2O$$

qui correspond en effet à

Cuivre	25,5
Sélénium	33,0

Soumis à l'action de l'air sec, les cristaux de séléniate de cuivre perdent de l'eau. Dans le vide, la déshydratation s'accélère, mais elle demeure encore très lente.

A 100°, les cristaux perdent 4 molécules d'eau et contiennent alors

$$CuO\,SeO^3, H^2O.$$

Électrolyse. — Le séléniate de cuivre étant obtenu bien pur, comme il est dit plus haut, en particulier parfaitement exempt d'acide chlorhydrique, j'ai effectué son électrolyse à chaud en opérant sur des dissolutions saturées. L'appareil très simple se composait de deux grandes capsules de platine : l'une d'elles, la plus grande, était placée au fond d'une capsule de porcelaine de grand diamètre qui renfermait la dissolution; l'autre, un peu plus petite, était suspendue à une petite distance de la première, au moyen de fils de platine. Ces deux capsules étaient reliées avec les pôles d'une dynamo et les choses étaient disposées de telle sorte que la capsule inférieure était complètement immergée tandis que la capsule supérieure ne s'enfonçait que partiellement dans le liquide; grâce à un lest de mercure, on pouvait la descendre à une distance convenable de la capsule inférieure. Enfin un courant d'air, dirigé dans la liqueur, permettait une électrolyse régulière. Avec un courant de 2 à 3 volts et d'environ 5 ampères, le cuivre se dépose en une éponge légère qui tombe au fond de la capsule de platine placée à la partie inférieure et, en une dizaine d'heures, on obtient 300^{cc} d'acide sélénique monohydraté dilué dans une grande quantité d'eau. On concentre cette liqueur à une température ne dépassant pas 100° pour n'avoir de réduction d'aucune espèce, et l'on termine la concentration dans le vide, comme je l'indique plus loin.

J'ai toujours surveillé la disparition des dernières traces de cuivre, de manière à ne pas maintenir le courant au delà du temps nécessaire à une séparation complète et à éviter des phénomènes possibles de réduction.

J'ai ainsi obtenu de l'acide sélénique bien pur; je me

suis assuré, en particulier, qu'il ne renfermait ni cuivre, ni chlore, ni acide sélénieux.

HYDRATES D'ACIDE SÉLÉNIQUE.

Acide bihydraté. — La dissolution précédente, concentrée jusqu'à 210°, ne se solidifie ni dans le chlorure de méthyle à — 32°, ni même dans un mélange d'acide carbonique et d'éther à — 50°. A ces températures, la matière se change en une masse gommeuse, mais, même au bout d'une heure, on ne voit aucune trace de solidification. Si l'on refroidit vers — 80°, et surtout si, en même temps, on frotte l'intérieur du vase qui renferme la substance avec une baguette de verre, on voit se former, aux points frottés, de petits cristaux qui ne tardent pas à se développer en grandes lames : celles-ci envahissent finalement toute la masse, comme cela se produit quand on est en présence d'un liquide en surfusion. Quand on laisse cette masse cristalline se réchauffer, elle ne présente pas trace de fusion au-dessous de 0°, mais, un peu au-dessus de cette température, une petite portion de la matière commence à se liquéfier.

Le liquide primitif qui bout à 210° étant refroidi à 5° ou 6° au-dessus de zéro, si l'on vient à semer, à sa surface, une trace de la matière cristallisée précédente, les cristaux se développent lentement en houppes très belles, formées par de petites aiguilles transparentes qu'il est facile de séparer de la liqueur mère et de sécher sur de la porcelaine dégourdie, à une température inférieure à 15° et à l'abri de l'humidité. Les cristaux bien secs ainsi préparés, chauffés dans un tube bouché, fondent à + 15°.

Leur analyse a été faite par deux procédés : 1° en réduisant l'acide sélénique par de l'acide chlorhydrique avec les précautions convenables, puis séparant le sélénium par l'acide sulfureux ; $1^{gr},272$ de matière ont ainsi donné $0^{gr},611$ de sélénium ; 2° en prenant le titre acidimétrique

de la liqueur par comparaison avec une liqueur titrée d'acide sulfurique.

$1^{gr},205$ de matière ont été saturés par $21^{cc},2$ de liqueur de soude, qui correspondaient à $21^{cc},2$ d'une liqueur sulfurique renfermant $26^{gr},5$ d'acide anhydre par litre.

Soit :

	I.	II.	$SeO^3,2H^2O$.
Sélénium	48,07	»	48,03
Acide sélénique....	»	78,1	78,0

La matière est donc bien le bihydrate.

On s'était d'ailleurs assuré, par un traitement à l'hydrogène sulfuré, que les cristaux ne renfermaient pas d'acide sélénieux, et la liqueur, résultat de la réduction par l'acide sulfureux, n'a pas donné, par évaporation, le plus léger résidu de sulfate de manganèse.

Quand la cristallisation se fait très lentement, on obtient des cristaux isolés sous la forme de belles tables très brillantes, ayant 5^{mm} à 6^{mm} de côté et appartenant au système du prisme droit. Sur deux des côtés des tables rectangulaires se trouvent des biseaux qui sont, ou les restes des faces primitives, ou, au contraire, une modification tangente. Peu à peu, les cristaux tombent au fond du liquide, si bien qu'au bout d'une heure toute la partie inférieure du tube en est remplie. Si l'on maintient la température aux environs de 20°, il se forme des cristaux épais, diversement modifiés, qu'il est assez difficile d'étudier, en raison de l'impossibilité où l'on est de les sortir de la liqueur-mère, sans qu'ils absorbent rapidement l'humidité atmosphérique pour tomber en déliquescence.

Acide monohydraté. — Pour obtenir un acide plus concentré, j'ai dû opérer dans le vide, puisqu'on décomposait la matière en élevant la température.

L'appareil employé était en verre et d'une seule pièce : il était constitué par deux ballons de 300^{cc} à 400^{cc} de

capacité dont les cols de 3cm à 4cm de diamètre avaient 20cm de longueur. L'un des ballons était relié à l'autre par un tube de 3cm de diamètre et 30cm de long qui partait de la partie inférieure de son col pour aboutir à la panse de l'autre ballon destiné à servir de réfrigérant.

Grâce à la longueur des cols, il était possible de fermer ceux-ci avec des bouchons de liège paraffinés et enduits entièrement de mastic de manière à obtenir une fermeture hermétique. On empêchait la fusion du mastic en faisant circuler un courant d'eau froide dans des tubes de plomb enroulés autour des bouchons; dans le premier ballon plongeait un thermomètre, indispensable pour suivre la marche de l'opération et empêcher la formation d'acide sélénieux; le second bouchon portait : 1° un tube à robinet destiné à faire le vide dans l'appareil; 2° un manomètre barométrique. Pour éviter les soubresauts qui se produisent dans la distillation d'un liquide aussi lourd ($D = 2,6$) on plaçait, dans le premier ballon, des fils de platine : on obtient, en observant ces précautions, une concentration régulière.

Au bout de quarante-huit heures d'évaporation à 210°, le liquide extrait de l'appareil et placé dans un vase bouché avait une teinte rosée quand il provenait d'acide obtenu par l'emploi d'acide permanganique, signe d'un commencement de réduction. En le refroidissant dans du chlorure de méthyle, il se prend en une masse cristalline blanche : il fond donc à une température bien plus élevée que le bi-hydrate. En opérant comme pour ce dernier, on peut séparer une matière qui correspond très exactement à la formule SeO^4H^2. L'analyse a, ici encore, été faite par les procédés susindiqués. Voici les résultats trouvés :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théoriquement.
Substance............	gr 1,218	gr 1,226	
Acide sélénique........	87,49	87,54	87,6
Eau (par différence)...	12,51	12,46	12,3

Le monohydrate ne fond qu'à 57°, température qui se maintient bien constante pendant tout le temps que dure la fusion provoquée au bain-marie. Pendant la solidification du liquide surfondu, la température remonte fréquemment et brusquement à 60°, par suite de la chaleur dégagée, mais elle se fixe bientôt à 57° et ne varie plus pendant toute la durée du changement d'état. La forme de ce monohydrate est très différente de celle du bihydrate : si la cristallisation a lieu rapidement, on a un feutrage de longues aiguilles prismatiques de plusieurs centimètres de longueur et d'une fraction de millimètre d'épaisseur; lorsque, au contraire, la cristallisation est lente, on peut avoir de gros prismes accolés et dont le sommet est diversement modifié. Si, dans le monohydrate liquide, on introduit un cristal de bihydrate, il s'y dissout rapidement comme on pouvait s'y attendre ([1]).

Mesure des tensions de vapeur.

J'ai mesuré les tensions de vapeur de l'acide sélénique monohydraté pour les comparer à celle de l'acide sulfurique SO^4H^2.

Il est impossible de se servir, pour ces mesures, de l'appareil classique de Dalton, puisque les deux acides sont décomposés par le mercure.

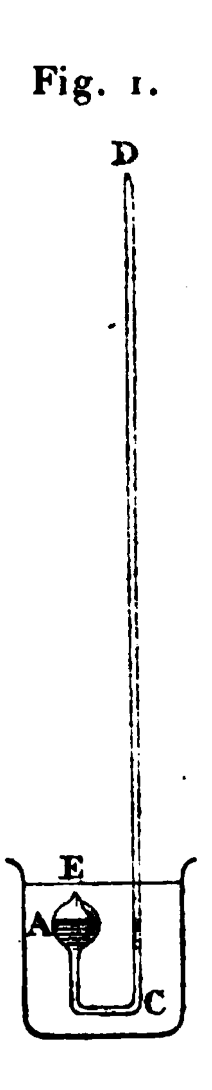
L'appareil, tout en verre, qui m'a servi était constitué par un réservoir sphérique A de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre portant à sa partie inférieure un tube de 3^{mm} de diamètre qui se recourbait en une branche CD de $1^{m},50$ à 3^{m} de long, de manière à constituer un manomètre.

En E était primitivement placé un petit entonnoir faisant corps avec la boule et qui permettait d'introduire, dans l'appareil, le liquide à expérimenter. Cette opération effectuée, on fermait en E d'un coup de chalumeau. L'ap-

([1]) *Chem. News.*, t. LXI, p. 219.

pareil étant renversé, on amenait tout le liquide dans la boule A et l'on faisait le vide en D au moyen d'une trompe à mercure : on poussait l'opération jusqu'à $\frac{1}{1000}$ de millimètre, puis l'on fermait en D à la lampe. Enfin, on plon-

Fig. 1.



geait la partie inférieure de l'appareil dans un verre de Bohême contenant de l'huile de ricin, de manière que la boule fût complètement immergée, ce qui permettait de chauffer le liquide qui y était contenu jusque vers 250°.

Dans ces conditions, dès qu'il s'établit une tension dans la boule A, le liquide sort de l'huile dans la longue branche et, si l'on relève la différence de niveau avec un viseur, on a, en colonne du liquide, la mesure de la tension, à la température à laquelle on opère. Si l'on voulait une précision plus grande, que ne semblent d'ailleurs pas comporter les mesures, il faudrait envelopper la tige CD, sur toute la partie extérieure au verre de Bohême, d'un manchon dans lequel on ferait circuler un courant d'eau à température constante, de telle sorte qu'on pourrait empêcher toute espèce d'échauffement de la colonne soulevée. Je

n'ai pas pris cette précaution; la correction correspondante paraît illusoire à cause de l'incertitude qui règne sur la température : il est en effet impossible d'obtenir celle-ci à plus de 2° à 3° près, limite d'erreur que l'on ne dépasse cependant pas avec un peu d'exercice, en maintenant la température sensiblement constante pendant une dizaine de minutes, puis laissant refroidir s'il y avait d'abord échauffement, ou inversement.

Voici les résultats obtenus avec l'acide sélénique monohydraté; celui-ci était pris aussitôt après sa distillation dans le vide :

A 100° la tension est de.....	15,8 mm	de mercure
105 »	21,0	»
140 »	28,3	»
190 »	32,0	»
210 »	37,0	»

Pour l'acide sulfurique, j'ai opéré avec l'acide de Marignac qui correspond, comme on sait, à $SO^4H^2 + \frac{1}{12}H^2O$; j'ai trouvé les tensions suivantes :

95°	10 mm
134	45
150	90
180	150

Déterminations calorimétriques.

Chaleur de fusion et de dissolution des hydrates. — J'ai déterminé la chaleur de dissolution des deux hydrates d'acide sélénique, en partant successivement de ces corps solides et dissous. J'opérais sur des poids de matière variant de 3^{gr} à 5^{gr} et sur 300^{cc} d'eau. Dans ces conditions, les élévations de température sont toujours faibles (1° environ), de sorte que la correction due au refroidissement est petite et sûre.

Les résultats sont alors les suivants :

	Cal
SeO^4H^2 sol. + eau = SeO^3 diss.............	+ 13,35
SeO^4H^2 liq. + eau = SeO^3 diss.............	+ 16,80
$SeO^3, 2H^2O$ sol. + eau = SeO^3 diss..........	+ 7,45
$SeO^3, 2H^2O$ liq. + eau = SeO^3 diss..........	+ 12,02

On en déduit :

1° La chaleur de fusion des deux hydrates :

SeO^3, H^2O sol = SeO^3, H^2O liq............	$-3^{Cal},45$
$SeO^3, 2H^2O$ sol = $SeO^3, 2H^2O$ liq...........	$-4^{Cal},75$

2° La chaleur de formation du bihydrate, à partir du monohydrate et de l'eau :

SeO^3, H^2O sol. + H^2O sol. = $SeO^3, 2H^2O$ sol.	$+4^{Cal},55$
SeO^3, H^2O liq. + H^2O liq. = $SeO^3, 2H^2O$ liq.	$+4^{Cal},80$

3° La chaleur de formation du monohydrate à partir des éléments ou à partir de l'acide sélénieux, de l'oxygène et de l'eau.

On sait, en effet, que, d'après les déterminations de Thomsen, on a :

$$Se + O^3 + \text{eau} = SeO^3 \text{ diss} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +76^{Cal},66$$

et

$$Se + O^2 = SeO^2 \text{ sol} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +56^{Cal},16$$

On en conclut donc :

			Cal
(3)	SeO^2 sol. + O + H^2O = SeO^4H^2 diss.	+ (76,66 — 56,16).	+ 19,86
	SeO^2 + O + H^2O = SeO^4H^2 liq.	+ (19,86 — 16,8)..	+ 3,06
	Se + O^3 + H^2O = SeO^3 diss.	+ 76,66	
	Se + O^3 + H^2O = SeO^4H^2 liq.	+ (76,66 — 16,8).......	+ 59,86
	Se + O^4 + H^2 = SeO^3 diss.	+ (76,66 — 69,0).........	+ 145,66
	Se + O^4 + H^2 = SeO^4H^2 liq.	+ (145,66 — 16,80)......	+ 128,86

Si l'on compare ces différents nombres avec ceux qui leur correspondent pour l'acide sulfurique, on voit qu'ils

sont tous plus faibles; seules les chaleurs d'hydratation sont presque identiques. Aussi, tandis que l'acide sulfureux dissous fixe directement l'oxygène, le phénomène ne se produit jamais avec l'acide sélénieux; j'ai essayé l'oxydation par l'eau oxygénée elle ne m'a pas réussi davantage.

Chaleur de saturation de l'acide sélénique par quelques bases. — J'ai enfin mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide sélénique par quelques oxydes. En reprenant les déterminations de Thomsen relatives à la soude, j'ai trouvé des résultats très concordants avec les siens; cependant, et bien que j'aie recommencé plusieurs fois la détermination, j'ai trouvé un nombre différent de celui qu'il donne pour l'action d'une seconde molécule d'acide sur le séléniate neutre de soude. Les mesures se faisaient dans les mêmes conditions avantageuses que les précédentes : les deux substances à combiner occupaient toujours 300^{cc} et étaient placées depuis longtemps dans la même enceinte; elles avaient presque exactement la même température, et souvent la même rigoureusement; enfin, la variation de chaleur, très petite, rendait la correction de refroidissement à la fois aisée et certaine.

Soude. — J'ai trouvé ainsi :

SeO^3 diss. + Na^2O diss. = séléniate neutre diss.	$+31^{Cal},19$
SeO^3, Na^2O diss. + SeO^3 diss. = biséléniate diss.	$-0^{Cal},68$

au lieu des valeurs 30,39 et 0,86, indiquées par Thomsen.

Potasse. — J'ai obtenu de même :

SeO^3 diss. + K^2O diss. = séléniate neutre diss..	$+31^{Cal},31$
SeO^3, K^2O diss. + SeO^3 diss. = biséléniate diss.	$-1^{Cal},24$

Les deux premiers nombres de chaque série sont tout à fait voisins de ceux qui se rapportent à l'acide sulfurique; quant aux seconds, ils sont plus faibles, puisque, avec ce dernier acide, ils sont respectivement égaux à

— 2,04 et — 2,10 (M. Berthelot). La concentration de mes liqueurs était la même que dans les expériences de ce savant (1 molécule = 4^{lit}) et la température extérieure de 15° environ.

Les chaleurs de neutralisation suivantes ont été obtenues à l'aide de réactions de double décomposition.

Baryte. — Pour la baryte, en opérant avec le chlorure, j'ai trouvé :

$$BaCl^2 \text{ diss.} + SeO^4H^2 \text{ diss.} = BaO, SeO^3 + 2HCl \text{ diss.} \quad +6^{Cal},12$$

Si donc on désigne par x la chaleur de formation de la baryte anhydre, par y la chaleur de neutralisation de la baryte dissoute par l'acide sélénique, on aura la relation

$$x + 28,0 + 76,66 + y + 2 \times 39,3 = x - 65,4 - 76,66,$$

d'où

$$y = 36,92,$$

c'est-à-dire :

$$BaO \text{ diss.} + SeO^3 \text{ diss.} = BaO, SeO^3 \text{ précip..} \quad + 36^{Cal},92$$

au lieu de 36,8 que dégage l'acide sulfurique. Il y avait lieu de rechercher si la solubilité du séléniate de baryte n'est pas susceptible de fausser le résultat. On sait, en effet, que ce sel n'est pas aussi insoluble que le sulfate correspondant, surtout dans les acides étendus, ce qui est ici le cas. J'ai donc séparé le précipité de la liqueur et, dans celle-ci, j'ai recherché la baryte avec de l'acide sulfurique; je n'ai obtenu qu'un trouble excessivement léger et il eût été impossible de tenir compte de la perturbation ainsi introduite, qui est certainement bien plus petite que les autres erreurs d'expérience. La recherche du sélénium, effectuée par la méthode ordinaire, a conduit à la même conclusion. Si, dans les déterminations analytiques, il faut rejeter la précipitation de l'acide sélénique par la baryte, l'erreur constatée provient surtout de la présence d'un

excès de la substance précipitante qui oblige à des lavages prolongés, ce qui n'avait pas lieu dans mes déterminations.

Oxyde de plomb. — La précipitation était obtenue au moyen de l'azotate et la réaction mesurée est la suivante :

$$SeO^3, Na^2O + PbO, Az^2O^5 = SeO^4Pb + Az^2O^5, Na^2O \ldots \quad +2^{Cal},45$$

d'où la relation

$$x + 27,4 - 31,19 - 15,4 = 2,45,$$

c'est-à-dire

$$x = 21^{Cal},64.$$

Par suite

$$PbO + SeO^3 \text{ diss.} = SeO^4Pb \ldots \quad +21^{Cal},64$$

Oxyde d'argent. — La réaction utilisée était :

$$Ag^2O, Az^2O^5 \text{ diss.} + SeO^4K \text{ diss.} = Az^2O^5, K^2O + SeO^4Ag^2,$$

elle a dégagé $8^{Cal},48$; la chaleur de neutralisation est donc donnée par la relation

$$x + 27,6 - 10,4 - 31,318 = 8^{Cal},48,$$

d'où

$$x = 22^{Cal},6,$$

et l'on a

$$Ag^2O + SeO^3 \text{ diss.} = SeO^4Ag^2 \text{ précip.} \quad +22^{Cal},$$

Comme la liqueur retient ici une quantité notable de séléniate dissous, j'ai dû déterminer la solubilité de ce corps; à cet effet, j'ai pris 50^{cc} de la liqueur finale renfermée dans le calorimètre : ils contenaient 60^{mgr} de séléniate d'argent, soit $1^{gr},20$ par litre; or, dans mes mesures il devait s'en former $14^{gr},16$, et comme j'avais 600^{cc} de liqueur, celle-ci renfermait $0^{gr},72$ de séléniate, soit $\frac{1}{20}$ de la quantité totale. La solubilité du séléniate d'argent est beaucoup plus faible que celle du sulfate correspondant, qui se dissout dans 200 fois son poids d'eau à 15°. Il est tout à fait vraisemblable que la chaleur de

dissolution du séléniate est aussi plus faible que celle du sulfate ($-4^{Cal},4$); en prenant cette dernière comme appartenant aussi au séléniate et la rapportant à $0^{gr},72$, on trouve $0^{Cal},008$. Or la réaction mesurée avait dégagé $0^{Cal},319$. Le nombre relatif à la molécule se trouve donc entaché d'une erreur maxima possible en trop, égale au quarantième de sa valeur, soit $0^{Cal},21$.

Oxyde de cuivre. — Ici, la chaleur de formation a été mesurée en précipitant au calorimètre une dissolution normale de séléniate de cuivre par une quantité équivalente de potasse normale. La réaction

$$SeO^4Cu \text{ diss.} + 2KOH = SeO^4K^2 + CuO \text{ précip.} + H^2O$$

se chiffre par $+13^{Cal},068$ pour la molécule de séléniate de cuivre. On a donc, pour la chaleur de formation de celui-ci :

$$x = 31^{Cal},194 - 13^{Cal},068 = 18^{Cal},126,$$

$$SeO^3 \text{ diss.} + CuO \text{ précip.} = SeO^4Cu \text{ diss.} \ldots \quad + 18^{Cal},126$$

Chaleur de dissolution. — 10^{gr} de séléniate de cuivre à 5 molécules d'eau, réduit en poudre fine et dissous au calorimètre, ont occasionné une absorption de chaleur qui, rapportée à la molécule, donne la relation

$$CuO, SeO^3, 5H^2O + \text{eau} = CuO\,SeO^3 \text{ diss.} \ldots \quad -2^{Cal},66$$

Le Tableau ci-dessous résume les résultats de mes déterminations comparés aux nombres relatifs à l'acide sulfurique :

	Séléniates.		Sulfates.	
Oxydes.	Neutralisation.	A partir des éléments.	Neutralisation.	A partir des éléments.
2KOH......	31,31	272,57	31,4	342,2
2e molécule .	−1,24	»	−2,04	»
2NaOH.....	31,19	253,05	31,7	326,4
2e molécule..	−0,68	»	−2,10	»
BaO........	36,92	x + 141,58	36,8	x + 205,8
PbO.......	21,64	149,37	21,4	214,0
Ag^2O.......	22,6	106,25	14,4	165,8
CuO.......	18,126	135,18	18,4	180,4

Ces résultats montrent que l'acide sélénique dissous ressemble beaucoup à l'acide sulfurique par ses manifestations thermiques : le sulfate de baryte et le séléniate étant, chacun dans leur série, représentés par les plus grands nombres, ce qu'il convient de rapprocher de leur insolubilité presque complète. Pour l'argent, on relève une différence notable, la chaleur de formation du séléniate (22,6) étant plus grande que celle du sulfate (14,4); cette anomalie est à rapprocher de la différence qui existe entre les solubilités des deux sels.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'ANHYDRIDE SÉLÉNIQUE.

Si l'on compare entre eux les nombres relatifs à l'hydratation des deux acides sélénique et sulfurique, on peut en tirer un renseignement très précieux au point de vue de la chaleur de formation de l'anhydride sélénique. On a, en effet :

$$S + O^3 = SO^3 \text{ sol.} \ldots \quad +103^{Cal},6$$
$$H^2 + O = H^2O \text{ sol.} \ldots \quad +70^{Cal},6$$

et

$$S + O^4 + H^2 = SO^4H^2 \text{ sol.} \ldots \quad +193^{Cal},38$$

Si donc on désigne par u la chaleur d'union de SO^3 solide avec H^2O solide :

$$SO^3 \text{ sol.} + H^2O \text{ sol.} = SO^4H^2 \text{ sol.} \ldots \quad +u$$

on déduit pour la valeur de u

$$u = 193,8 - (103,6 + 70,6) = 19^{Cal},6.$$

Telle est la chaleur dégagée par la fixation de la première molécule d'eau sur SO^3. Pour la deuxième molécule, on a de même

$$(1) \quad SO^4H^2 \text{ liq.} + H^2O \text{ liq.} = SO^3, 2H^2O \text{ liq.} \ldots \quad +9^{Cal},1$$

et enfin, pour la chaleur de dissolution du monohydrate

(2) SO^4H^2 liq. + eau = SO^3 diss.............. $+16^{Cal},2$

En examinant les quantités de chaleur dégagées par l'acide sélénique dans les mêmes circonstances, nous trouvons qu'on a, d'après les déterminations précédentes :

SeO^3,H^2O liq. + H^2O liq. = $SeO^3,2H^2O$ liq.. $+ 9^{Cal},1$

et

SeO^3,H^2O liq. + eau = SeO^3 diss........... $+16^{Cal},8$

c'est-à-dire que les quantités de chaleur dégagées pour des transformations correspondantes sont les mêmes pour les deux acides, au moins à partir de 1 molécule d'eau. Il est dès lors raisonnable de penser que les deux anhydrides dégagent aussi la même quantité de chaleur lors de la fixation de la première molécule d'eau, et qu'on a très sensiblement

SeO^3 sol. + H^2O sol. = SeO^3,H^2O sol... $+19^{Cal},6$

Dès lors, si l'on appelle x la chaleur de formation inconnue de l'anhydride sélénique, on aurait

$Se + O^4 + H^2 = SeO^4H^2$ sol.... $+ x + 70,6 + 19,6$

réaction qui, on le sait, dégage $128^{Cal},86$, pour donner le monohydrate liquide, et comme la chaleur de fusion de celui-ci est 3,45, on en déduit la relation

$$x + 70,6 + 19,6 = 128,86 + 3,45,$$

d'où

$$x = 42^{cal},1,$$

c'est-à-dire qu'on aurait

$Se + O^3 = SeO^3$ sol.... $+ 42^{Cal},1$

chaleur de formation plus faible que celle de l'acide sélénieux à partir de ses éléments. De sorte que la chaleur de

formation de l'anhydride sélénique à partir de l'acide sélénieux et de l'oxygène serait négative :

$$SeO^2 + O = SeO^3 \text{ sol.} + (42,1 - 56,8) \ldots\ldots\ldots \quad (-14^{Cal},7)$$

Il est bien certain que ce nombre n'est qu'approximatif, et, s'il était petit, sa valeur n'apprendrait pas grand'chose sur le caractère thermique de l'anhydride sélénique; mais si l'on veut bien considérer que les calculs qui ont servi à l'obtenir n'ont introduit de coefficient d'aucune espèce, on reconnaîtra aisément que l'erreur faite sur la quantité de chaleur dégagée lors de la fixation de la première molécule d'eau (en adoptant 19,6 à la place du nombre que nous ne connaissons pas), se reporte purement et simplement sur ce nombre — 14,7 ; or il est certain que l'erreur commise n'atteint pas 10^{Cal}, et l'ensemble des déductions précédentes établit d'une manière certaine la nature endothermique de l'anhydride sélénique, qui se distingue ainsi très nettement de l'anhydride sulfurique, pour lequel on a

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ sol} \ldots\ldots \quad + (103,2 - 69,2) \quad (+34^{Cal},4)$$

La faible valeur du nombre trouvé pour l'oxydation de l'acide sélénieux en présence de l'eau pouvait presque faire prévoir ce résultat ; Thomsen a, en effet, mesuré la réaction

$$SeO^2 \text{ diss.} + O + \text{eau} = SeO^3 \text{ diss} \ldots\ldots \quad + 20^{Cal},5$$

D'autre part, si l'on s'arrête à la première molécule d'eau, j'ai montré plus haut qu'on avait :

$$SeO^2 \text{ sol.} + O + H^2O = SeO^4H^2 \text{ liq} \ldots\ldots \quad + 3^{Cal},06$$

Ainsi s'explique la difficulté qu'on éprouve à fixer directement l'oxygène sur l'acide sélénieux, contrairement à ce qui se produit avec l'acide sulfureux. L'oxydation ne se produit jamais qu'à la faveur de réactions secondaires comme dans les préparations que j'ai indiquées, où l'é-

nergie supplémentaire nécessaire est fournie par la destruction de l'acide permanganique ou par la formation de l'acide chlorhydrique.

On trouve également là l'explication des insuccès de préparation de l'anhydride sélénique : ils tiennent, d'une part, à ce qu'il est endothermique, et de l'autre, à ce qu'il n'est pas volatil.

Avant d'avoir déterminé les nombres qui conduisent au résultat ci-dessus, j'avais essayé de préparer l'anhydride sélénique par le procédé qui a permis à M. Berthelot d'obtenir commodément l'anhydride azotique : c'est-à-dire qu'ayant traité une quantité notable d'acide sélénique très concentré par de l'anhydride phosphorique, j'essayai de distiller dans le vide, à température aussi basse que possible. L'anhydride phosphorique s'empare bien de l'eau de l'acide sélénique; il faut même ne l'introduire dans l'acide que par très petites quantités et refroidir le tout dans du chlorure de méthyle, si l'on veut éviter les élévations locales de température; mais la distillation du mélange ne sépare pas d'anhydride sélénique. Quand on chauffe, en effet, on constate que jusque vers 200° il ne se produit rien : le mercure ne se meut pas dans le manomètre barométrique adjoint à l'appareil; mais vers 230° ou 240°, il se produit une décomposition brusque accusée par la présence d'un peu d'acide sélénieux qui distille, et surtout par un dégagement rapide d'oxygène; ce gaz s'échappe par le manomètre qui fait ainsi office de tube de sûreté, et le dégagement se continue pendant longtemps, alors même qu'on laisse baisser la température. Les caractères de cette décomposition sont bien ceux qui conviennent à une substance endothermique.

SULFATE D'ACIDE SÉLÉNIEUX.

L'acide sélénieux se dissout en abondance dans l'acide sulfurique monohydraté, surtout à chaud. Si l'on refroidit

la dissolution obtenue, elle laisse déposer de petits mamelons laiteux qui sont formés par de l'acide sélénieux.

Si dans l'opération précédente on remplace l'acide sulfurique monohydraté par l'acide saturé d'anhydride, qu'on se procure facilement en décantant le liquide surnageant l'acide cristallisé que livre le commerce sous le nom d'*acide anhydre*, on dissout une quantité d'acide sélénieux bien plus grande. En opérant vers 50° et s'arrêtant avant d'avoir atteint la saturation, on constate que, dans le liquide refroidi lentement sous une cloche et à l'abri de l'humidité, il se forme des aiguilles transparentes qui ne rappellent en rien le produit obtenu dans l'acide monohydraté. Ces aiguilles sont d'autant plus belles que la cristallisation a été plus lente; elles finissent par former un feutrage de houppes qu'on peut extraire du liquide pour les faire tomber sur une plaque de porcelaine dégourdie. Si l'on place celle-ci sous une cloche avec de l'acide sulfurique, au bout d'une heure la majeure partie du liquide qui mouillait les cristaux s'est écoulée, et l'on termine la dessiccation en comprimant la matière entre deux assiettes poreuses bien sèches.

On obtient ainsi une substance qui ne mouille plus ni la spatule ni le tube de verre dans lequel on l'enferme, et où elle se conserve sans altération quand on le scelle à la lampe.

Cette matière ne fume pas à l'air, elle est extrêmement déliquescente, ce qui ne permet pas de la sécher sur du papier qu'elle mouille aussitôt. Placée sous une cloche, elle blanchit à la longue, et prend l'apparence d'une substance effleurie, ce qui tient à ce que, quelques précautions qu'on prenne, elle fixe toujours un peu d'eau.

L'analyse se fait sans difficulté. Cependant lors du dosage du sélénium on éprouve beaucoup de peine à obtenir la réduction par l'acide sulfureux, comme si la combinaison subsistait dans la dissolution, et ne se détruisait que lentement.

Voici les résultats trouvés :

	I.	II.	III.
Acide sélénieux...	60,6	59,1	»
SO^3.............	40,1	41,4	40,2
	100,7	100,5	

La formule SeO^2, SO^3 exigerait :

SeO^2..............	58,33
SO^3...............	41,66
	99,99

Les analyses accusent une perte d'acide sulfurique qui est presque inévitable avec une matière si hygroscopique et pour laquelle il faut un séjour d'au moins une heure sous la cloche si l'on veut la débarrasser de la liqueur-mère.

Soumis à l'action de la chaleur, le sulfate d'acide sélénieux fond en un verre transparent, en dégageant des bulles d'anhydride sulfurique.

Chaleur de formation. — Mis au contact de l'eau il produit, en se dissolvant, le même sifflement que l'anhydride sulfurique. J'ai mesuré sa chaleur de formation en le dissolvant dans l'eau.

Voici le détail d'une expérience :

Substance..............................	$1^{gr}, 102$
Eau employée..........................	400^{gr}
Valeur en eau du calorimètre............	$5^{gr}, 17$
Température initiale....................	$14°, 445$
Température finale......................	$14°, 900$
Élévation de température	$0°, 455$

La chaleur dégagée était donc :

$$405,17 \times 0,455 = 0^{Cal},1843$$

et par suite, pour la molécule :

$$\frac{0,1843 \times 192}{1,102} = 32^{Cal},11.$$

Or, on sait qu'on a :

SeO^2 + eau = SeO^2 diss. + (58,1 — 57,2) .... — $0^{Cal},9$
SO^3 + eau = SO^3 diss. + (141,1 — 103,8) .... + $37^{Cal},3$

par suite

$SeO^2 + SO^3 = SeO^2, SO^3$ sol. + (37,3 — 0,9 — 32,11). + $4^{Cal},3$.

CHAPITRE II.

ACTION DES COMPOSÉS HALOÏDES DU TELLURE SUR LES HYDRACIDES CORRESPONDANTS.

I. — Combinaison de l'iodure tellurique avec l'acide iodhydrique.

Berzélius annonce en ces termes l'existence probable de cette combinaison (1) : « En saturant l'acide iodhydrique avec la quantité d'iodure tellurique qu'il peut dissoudre, et en faisant évaporer la solution dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de la chaux éteinte, on obtient *vers la fin* de longs prismes quadrilatères, en apparence rectangulaires, d'un bel éclat métallique, qui *paraissent* être une combinaison d'acide iodhydrique et d'iodure tellurique. »

En opérant comme le conseille Berzélius, on obtient en effet, vers la fin, la substance dont il parle, mais elle se produit en même temps que d'autres cristaux manifestement différents, dont la séparation est difficile. C'est pourquoi j'ai été conduit, pour isoler la combinaison à l'état de pureté, à opérer de la manière suivante :

J'ai traité 40^{gr} d'acide tellureux par une dissolution saturée d'acide iodhydrique; celle-ci devient rapidement brun foncé pendant que la matière s'agglutine; mais, en prenant assez de liquide, il est facile de la dissoudre entièrement. Si l'on fait passer alors un courant de gaz iodhydrique, on constate que la liqueur s'échauffe, et

(1) *Traité de Chimie*, 2e édition, t. IV, p. 478.

bientôt il se forme de beaux cristaux noirs à reflets d'iode, qui sont des aiguilles prismatiques. En refroidissant la liqueur de manière à dissoudre davantage de gaz acide, elle se prend presque entièrement en une masse constituée par les aiguilles précédentes.

Je ne connaissais pas d'hydrate d'acide iodhydrique au moment où j'ai commencé ce travail ; il était tout indiqué de rechercher si de telles combinaisons n'existaient pas, et ne souillaient pas les aiguilles précédentes. Voici comment j'ai opéré :

Hydrates d'acide iodhydrique. — J'ai refroidi à — 50° de l'acide iodhydrique, qui avait été saturé à 15° : on constate alors que tout se prend en masse ; il y a donc certainement un ou plusieurs hydrates. J'ai alors refroidi graduellement la dissolution précédente. Vers — 40° il se forme d'abord à la surface, puis sur les parois, une matière butyreuse de laquelle se détachent de petits cristaux prismatiques, qui pointent vers l'intérieur du liquide; quelquefois on aperçoit aussi de minces lames transparentes. Si l'on continue d'employer l'acide gazeux, tout se prend en masse, pendant qu'au fond du vase se forme un liquide huileux, transparent, non miscible avec la masse jaune, qui est de l'acide anhydre liquéfié.

Les cristaux prismatiques séparés sont ceux que M. Pickering a préparés dans le même moment [1]. Dès qu'ils s'échauffent un peu, ils abandonnent des torrents d'acide anhydre.

A ce propos j'indiquerai incidemment une manière très curieuse de produire les hydrates d'acide iodhydrique, semblable à celle qui m'a permis d'obtenir celui d'acide fluorhydrique.

A cet effet, on liquéfie de l'acide iodhydrique, ce qui se

---

[1] S.-V. PICKERING, *Ber.*, t. XXVI, p. 2307-2310, et *Chemical Society* janvier 1894, ii 11.

fait aisément à — 60°; on obtient ainsi un liquide transparent. L'opération ayant été effectuée dans un long tube à essai, si on laisse tomber à la surface du liquide une goutte d'eau, il se produit une petite explosion, puis à la surface de l'acide anhydre il se forme un anneau d'hydrate, qu'il est très facile de maintenir solide pendant que la partie inférieure reste liquide. Si l'on ajoute de l'eau avec précaution, la quantité d'hydrate augmente; mais à partir d'un certain moment l'eau qu'on dépose doucement à la surface de l'hydrate se congèle simplement, en sorte que dans le tube on a trois couches superposées dont il est possible de congeler, ou bien la couche supérieure seulement, ou bien les deux premières, ou bien toutes les trois. Si l'on réchauffe le mélange ainsi solidifié, en commençant par la partie supérieure, la liquéfaction s'opère graduellement en sens inverse; si l'on agite un peu, les deux couches supérieures se combinent avec explosion et projection d'une partie de la matière; mais dans aucun cas on ne peut faire disparaître par l'agitation la séparation entre les deux couches inférieures. On est ainsi certain que cette couche supérieure est formée de bihydrate, et c'est la condition à réaliser pour l'obtenir pur et non mélangé des autres hydrates.

Il résulte de cette étude que dans les conditions où j'opérais pour obtenir l'iodhydrate d'iodure tellurique, les hydrates d'acide iodhydrique ne peuvent se former; c'est le point capital que je voulais éclaircir.

Analyse. — Les aiguilles précédemment obtenues, séparées de l'eau-mère, pouvant être séchées sur des plaques poreuses, laissent une matière ne fumant pas à l'air dans laquelle j'ai dosé successivement l'iode et le tellure.

1° *Dosage de l'iode.* — La matière était pesée dans un petit tube bouché et taré, puis traitée par l'eau qui la transforme d'abord en un précipité foncé olivâtre; celui-ci se dissout lentement, en donnant une liqueur jaunâtre un

peu louche que l'on éclaircit avec quelques gouttes d'acide nitrique. Le premier effet de cet acide est de produire un précipité noir qui se redissout ensuite si la quantité d'acide ajouté n'est pas trop considérable ; il n'est pas formé par de l'iode, car, si l'on effectue le dosage en employant un excès de nitrate d'argent, l'iodure d'argent obtenu reste noir.

J'ai évité cet inconvénient en opérant la détermination de l'iode avec une liqueur titrée d'argent qu'on ajoutait en quantité juste suffisante pour amener la précipitation.

2° *Dosage du tellure.* — Il a été effectué par deux méthodes. Dans la première, la matière étant dissoute, on séparait le tellure par l'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique, puis on le transformait en acide tellureux au moyen d'acide nitrique de manière à peser l'acide tellureux, et à éviter l'emploi d'un filtre taré. Par la deuxième méthode, on ajoute à la substance dissoute, dans une capsule de platine, quelques gouttes d'acide sulfurique, ce qui détermine un précipité noir violet foncé ; on évapore presque à sec, pour se débarrasser de l'acide iodhydrique ; et l'on oxyde enfin par de l'acide nitrique, en réitérant au besoin l'attaque de manière à avoir en définitive une substance parfaitement blanche, qu'on transforme en sulfate et qu'on pèse.

Voici les résultats de trois analyses, qui ont porté respectivement sur des poids de matière variant de 600^{mg} à 700^{mg} :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure....	13,67	13,91	14,03	13,87
Iode......	69,57	69,47	69,62	69,55
Perte.....	16,76	16,62	16,35	16,58
	100,00	100,00	100,00	100,00

la matière renferme donc 1 atome de tellure pour 5 d'iode ; l'eau n'a pas été dosée directement.

Comme on a pour les hydrates à 9 et à $8H^2O$:

	$TeI^4,HI,9H^2O$.	$TeI^4,HI,8H^2O$.
Tellure..........	13,82	14,10
Iode.............	68,57	69,93
Eau..............	17,61	15,96
	100,00	100,00

on est conduit à attribuer à la substance la formule

$$TeI^4, HI, 8H^2O.$$

Ce composé est déliquescent; abandonné à l'air, il se transforme rapidement en un liquide visqueux brun foncé. Placé sur une assiette poreuse et sous une cloche renfermant des fragments de potasse, il s'effleurit lentement à la surface, en donnant une matière grise ressemblant à de l'oxyde violet de chrome. L'altération se produit assez lentement pour que, au bout de vingt-quatre heures, la matière, tout en étant parfaitement sèche, soit seulement altérée à la surface, de sorte qu'en enlevant celle-ci on peut retirer les cristaux sous-jacents et constater qu'ils ont exactement la même composition que ceux qui ont été analysés immédiatement après avoir été séparés du liquide dans lequel ils avaient pris naissance. Chauffés à l'abri de l'air, ces cristaux fondent bien régulièrement à 55° et se reforment par refroidissement. Si l'on élève davantage la température, ils perdent de l'eau, puis enfin se détruisent en émettant de l'acide iodhydrique qui se décompose partiellement; finalement il reste une matière gris d'acier qui est de l'iodure tellurique. Il en est de même de la matière grise qui provient de la destruction dans l'air sec de l'iodhydrate d'iodure, comme l'analyse suivante en fait foi :

	Trouvé.	TeI^4.
Tellure..........	78,91	79,87
Iode.............	20,88	20,13
	99,79	100,00

Cet iodure a conservé la forme des cristaux d'iodhydrate,

il ne mouille pas le tube dans lequel on le place à l'abri de l'humidité. Chauffé à l'air, il ne perd pas d'eau, mais si l'on élève davantage la température il se décompose avec flamme en donnant de l'iode et de l'acide tellureux.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide nitrique; ces différentes propriétés expliquent les phénomènes qui se produisent lors de son analyse.

Il est facilement soluble dans la potasse, dans laquelle on le dissout pour l'analyse, en n'ajoutant d'acide nitrique, pour faciliter la séparation de l'iodure d'argent, que quand la majeure partie de l'iode est précipitée; en opérant autrement, l'atmosphère du flacon dans lequel se fait le titrage se remplit de vapeurs violettes, et l'on constate une perte d'iode.

II. — Combinaison du bromure tellurique avec l'acide bromhydrique.

J'ai préparé le bromure tellurique comme j'avais fait pour l'iodure, c'est-à-dire en arrosant de l'acide tellureux avec de l'acide bromhydrique concentré. On obtient ainsi une matière jaune qui se dissout dans l'acide bromhydrique en excès avec un grand dégagement de chaleur; la liqueur qui prend une teinte foncée s'échauffe fortement.

Après avoir ainsi saturé de l'acide bromhydrique avec du bromure, si l'on refroidit la liqueur obtenue vers 0°, il se forme une matière rouge formée de fines aiguilles prismatiques associées en houppes et particulièrement abondantes quand on envoie dans la liqueur de l'acide bromhydrique gazeux, en même temps qu'on empêche avec un mélange réfrigérant la température de s'élever.

Les cristaux sont alors très beaux et rouge orangé. En opérant à — 15° j'ai pu ainsi en préparer une grande quantité qu'on sèche ensuite sans difficulté sur des assiettes poreuses à — 5° (température ambiante), en les plaçant dans une atmosphère sèche sous une cloche qui se remplit

peu à peu d'acide bromhydrique. Les cristaux secs, enfermés dans un tube à l'abri de l'humidité, fondent à + 20° en émettant de l'acide bromhydrique.

Ils sont très déliquescents.

Leur analyse a été faite comme pour l'iodhydrate, elle a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure...	20,33	20,90	20,60	20,61
Brome....	63,15	64,30	64,00	63,82
Perte.....	16,52	15,80	15,40	15,57
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ici encore il y a un atome de tellure pour cinq de brome : on a donc bien affaire à un bromhydrate de bromure. Les formules théoriques suivantes sont celles qui se rapprochent le mieux du résultat de mes analyses :

	$TeBr^4, HBr, 4H^2O$.	$TeBr^4, HBr, 5H^2O$.	$TeBr^4, HBr, 6H^2O$.
Tellure...	21.29	20,69	20,09
Brome....	66,55	64,62	62,79
Eau.......	12,16	14,69	17,12
	100,00	100,00	100,00

La formule qui concorde le mieux avec les analyses est :

$$TeBr^4, HBr, 5H^2O;$$

les résultats donnés plus haut accusent un peu moins de brome qu'on n'en devrait trouver, ce qui s'explique par la facilité avec laquelle la substance perd son acide bromhydrique : en sorte que l'incertitude qui paraît régner sur le nombre de molécules d'eau n'est qu'apparent. Toutefois, j'ai pensé que je pourrais être en présence de plusieurs hydrates se formant à des températures différentes : j'ai donc préparé le bromhydrate à 0° et j'ai trouvé pour sa composition :

Brome..............	64,15
Tellure.............	20,50

le produit est donc identique à celui qui s'est formé à — 15°; ayant séparé la matière précédente, j'ai saturé la liqueur d'acide bromhydrique à cette température; ce qui a donné des cristaux, que l'analyse a révélé contenir encore :

Brome...............	63,83
Tellure..............	20,46

On est donc toujours en présence du même hydrate.

Le bromhydrate de bromure tellurique est très déliquescent, il perd en outre facilement son acide bromhydrique dès que la température s'élève, se conserve bien dans une atmosphère d'acide bromhydrique, et une certaine quantité de matière, qui avait été abandonnée dans ces conditions pendant plusieurs jours sous une cloche à + 15°, n'avait pas subi d'altération sensible : l'analyse III correspond précisément à cette substance. Celle-ci était devenue dure sous la spatule, elle avait diminué considérablement de volume en prenant l'aspect d'une matière fondue; il est probable que le bromure provenant de la destruction des parties superficielles et qui n'est pas une poudre ténue comme l'iodure a protégé la matière et a empêché une destruction trop rapide.

Il est d'ailleurs préférable de préparer le bromhydrate aux environs de 0°; en opérant à plus basse température, comme j'avais tenté de le faire en refroidissant la liqueur dans du chlorure de méthyle, on se trouve alors en présence d'hydrate d'acide bromhydrique, qui rend la séparation et le séchage des cristaux beaucoup plus difficiles et quelquefois même impossibles.

III. — Combinaison du chlorure tellurique avec l'acide chlorhydrique.

J'ai d'abord préparé du chlorure tellurique en attaquant du tellure par le chlore, puis j'en ai saturé de l'acide

chlorhydrique pur du commerce. Enfin, comme pour les hydracides précédents, j'ai fait arriver de l'acide anhydre dans la liqueur obtenue. A — 23°, rien ne se solidifie, mais en refroidissant, vers — 30°, on obtient de fines aiguilles jaune citron, ressemblant beaucoup aux cristaux de bromhydrate de bromure, quoique moins nettes, et qui fondent vers — 20°. En opérant rapidement, on peut les extraire du liquide et les déposer sur de la porcelaine poreuse maintenue à — 25° au moyen de chlorure de méthyle.

Ici, les opérations commencent à devenir difficiles, puisqu'il faut à la fois maintenir la matière à basse température et éviter la présence de l'air, qui amène une décomposition beaucoup trop rapide. La substance fume, en effet, très abondamment à l'air, même quand elle est sèche, et il faut opérer très rapidement quand on prélève les échantillons nécessaires à l'analyse. Ceux-ci sont placés dans de petites ampoules fermées par un bouchon à l'émeri qu'on serre fortement. D'autres fois, j'amenais la matière à fusion, puis elle était aspirée dans de petites ampoules bouchées à la lampe et qu'on brise ensuite en vase clos. Quoi qu'il en soit, on perd toujours ainsi un peu d'acide chlorhydrique et les résultats trouvés indiquent toujours un déficit de chlore.

Les analyses portaient sur des poids de matière variant de $1^{gr},5$ à 2^{gr}. Voici les résultats qu'elles ont donnés :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Tellure...	31,27	»	31,72	»	31,50
Chlore....	45,13	44,48	44,64	44,40	44,66
Perte.....	23,60	»	23,64	»	23,84
	100,00		100,00		100,00

La formule qui se rapproche le plus de ces nombres est

$$TeCl^4, HCl, 5H^2O,$$

qui correspond, en effet, à

Tellure.............	32,28
Chlore..............	44,76
Perte...............	22,96
	100,00

c'est-à-dire que le chlorhydrate de chlorure contient le même nombre de molécules d'eau que le bromhydrate. Il fond à — 20° en répandant d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique.

IV. — Action de l'acide fluorhydrique sur le fluorure tellurique.

Étant données la difficulté avec laquelle on obtient le fluorure tellurique et, en outre, son avidité pour l'eau, il était à prévoir que ses ou sa combinaison avec l'acide fluorhydrique serait malaisée à obtenir; c'est ce que l'expérience a confirmé.

D'abord, si l'on se reporte aux propriétés des combinaisons précédemment étudiées, on y verra qu'elles varient bien régulièrement depuis l'iodhydrate d'iodure jusqu'au chlorhydrate de chlorure; il faut donc nous attendre ici à employer de très basses températures, et alors, si, jusqu'à présent, nous n'avons pas été gênés par la formation des hydrates des acides employés, il y a lieu de se demander comment va se comporter de l'acide fluorhydrique diversement concentré, quand nous allons le refroidir.

Cette étude préalable indispensable m'a permis de séparer un hydrate d'acide fluorhydrique. Étudions donc d'abord les conditions dans lesquelles il se forme.

Hydrate d'acide fluorhydrique (1). — Gore a refroidi l'acide fluorhydrique anhydre jusqu'à 35° au-dessous de zéro; quant à l'acide hydraté, Gay-Lussac et Thenard ne

(1) *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 682.

l'ont refroidi que jusqu'à — 20°, dans le but d'en séparer un hydrate : ils n'ont rien obtenu.

Si l'on pousse le refroidissement beaucoup plus loin que ne l'ont fait ces savants, on constate que l'acide anhyrde ne se congèle pas à — 70° dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; si l'on ajoute graduellement de l'eau au liquide ainsi refroidi, on ne constate aucune trace de solidification tant que le liquide renferme moins de 30 pour 100 d'eau; mais, si l'on dépasse un peu cette teneur, la cristallisation s'effectue et à une température d'autant plus élevée qu'on a ajouté plus d'eau. En particulier, avec l'acide pur du commerce (celui que j'ai employé contenait 43,4 pour 100 d'acide anhydre), on s'aperçoit que vers — 45° il commence à se former, au fond du vase de platine dans lequel on opère, de petites masses dures, opalines, dont le volume augmente lentement et qui envahissent graduellement tout le liquide; ce fait indique l'existence d'un ou de plusieurs hydrates d'acide fluorhydrique.

Si dans l'acide à 70 pour 100, refroidi vers — 70°, on laisse tomber un peu de la masse solide précédente; celle-ci, plus dense que le liquide, gagne le fond du vase et se dissout rapidement : la matière ne se congèle pas.

Avec un acide à 55 pour 100, refroidi lentement jusque vers — 45°, on voit l'intérieur du creuset se recouvrir d'une masse cristallisée transparente, tandis qu'à la surface du liquide flottent des parcelles cristallines, qui s'accroissent et ne tardent pas à constituer des houppes très belles, formées de petits cristaux prismatiques tronqués au sommet qui tombent au fond du vase quand leur poids est devenu suffisant, mais le liquide ne se solidifie pas en ntier; au bout d'une quart d'heure, il en reste encore une partie non congelée. On peut alors extraire du creuset des cristaux très nets et les sécher entre deux plaques de mousse de platine préalablement refroidies à — 50°. Pour

déterminer leur composition, on les faisait tomber dans un poids connu d'eau, puis on dosait le fluor, ou bien on prenait le titre acidimétrique de la liqueur.

Voici les résultats de deux expériences :

Matière.	Acide fluorhydrique pour 100.	Moyenne.
1269	53,3	53,35
692	53,4	

Quant au liquide au sein duquel s'étaient formés les cristaux, il contenait 54,5 d'acide anhydre. Or la formule HFl, H^2O correspond à 52,63. Si l'on réfléchit à la difficulté des manipulations sur une matière qu'on ne peut manier qu'avec du platine et qu'il faut à la fois maintenir à l'abri de l'humidité et à une température très basse, on ne sera pas étonné du petit écart avec la composition théorique. Il est bien certain que les cristaux n'ont pas été débarrassés complètement de l'eau-mère.

Cet hydrate est d'ailleurs caractérisé par son point de fusion : si, en effet, on place un thermomètre paraffiné au milieu de la matière solide et qu'on laisse la fusion se faire tranquillement, la température se maintient à — 35° avec une fixité remarquable pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Les cristaux fument à l'air; ils sont très solubles dans l'acide concentré et froid, ce qui explique comment il n'est pas possible de les préparer avec cet acide.

Leur densité n'a pas été mesurée; mais, comme nous l'avons dit, les cristaux déposés dans de l'acide concentré gagnent le fond du liquide; ils sont donc plus lourds que lui. Il en est de même quand on les dépose dans de l'acide du commerce, qui correspond sensiblement à $HFl, 2H^2O$, et dont la densité est 1,15 : leur densité est, par suite, supérieure à ce nombre.

Remarquons, en passant, que la densité de l'acide anhydre étant 0,988, les mélanges d'eau et d'anhydride fluorhydrique présentent un maximum de contraction auquel correspond peut-être l'hydrate à une molécule d'eau.

L'hydrate fondant à — 35° est susceptible de rester en sursaturation à une température bien inférieure; si, en effet, après avoir refroidi vers — 60° un acide renfermant 70 pour 100 d'acide anhydre, on lui ajoute de l'eau goutte à goutte, en agitant, de manière à éviter que la température ne s'élève, on ne voit rien se former tout d'abord; mais, à un moment donné, la dernière goutte d'eau ajoutée donne naissance à quelques cristaux, et ceux-ci provoquent la cristallisation de proche en proche, si bien qu'on voit se former une quantité de houppes qui deviennent encore plus nombreuses quand on agite le liquide pour favoriser son contact avec les cristaux déjà formés. Il y a là un phénomène bien net de sursaturation de l'hydrate; d'ailleurs, quand on refroidit de l'acide du commerce, on peut l'amener à — 45° sans déterminer la solidification qui se produit brusquement par l'introduction d'un cristal.

En s'appuyant sur les résultats que donnent les acides chlorhydrique et bromhydrique, on admet en général l'existence d'un autre hydrate d'acide fluorhydrique correspondant à $HFl, 2H^2O$; quand on distille des solutions plus concentrées ou plus étendues, l'une perd de l'acide anhydre, la seconde de l'eau, et finalement le liquide qui distille offre une composition que la formule précédente représente sensiblement.

J'ai essayé de préparer cet hydrate en refroidissant l'acide du commerce; il se forme, au fond du vase, de petites masses opalines qui se développent peu à peu, de manière à envahir tout le liquide, et celui-ci se transforme entièrement en une masse solide qui adhère fortement aux parois du creuset de platine; on peut dépouiller cette

matière de son eau-mère en l'écrasant, à — 50°, sur du papier à filtre qu'elle attaque peu; l'analyse montre que sa composition est celle du liquide qui lui a donné naissance; avec l'acide à 43,4, par exemple, j'ai trouvé dans la substance solide 43,1 d'anhydride; cette matière ne présente pas trace de cristallisation, elle ne fond pas à une température constante; tout porte à penser qu'elle est constituée par de l'hydrate à une molécule d'eau, empâté dans de la glace et formant une masse opaline plus ou moins homogène.

En se servant de liqueurs contenant une minime proportion d'anhydride, on obtient par refroidissement des matières butyreuses ayant la composition du liquide qui leur a donné naissance, mais auxquelles je n'ai trouvé ni point de fusion défini, ni forme cristalline propre.

Je crois pouvoir conclure de l'ensemble de ces recherches que l'acide fluorhydrique ne forme, dans les conditions de mes expériences, que l'hydrate à une molécule d'eau, HFl, H^2O, qui fond à — 35°.

Oxyfluorures de tellure.

Le point précédent éclairci, j'ai traité de l'acide tellureux par de l'acide fluorhydrique pur, qui en dissout des quantités considérables. Pour se débarrasser de l'eau formée j'ai évaporé presque à sec; on obtient ainsi un liquide sirupeux qui, par refroidissement, se prend en une masse cristallisée transparente.

J'ai redissous cette matière dans de l'acide fluorhydrique (43,6 pour 100 d'anhydride), puis j'ai refroidi la liqueur obtenue à — 20°; il ne se dépose rien tout d'abord, mais au bout de quelques heures la sursaturation cesse et il se dépose des cristaux transparents analogues aux précédents mais bien distincts. Quelquefois ils s'accolent autour d'un centre unique, de sorte que l'apparence générale est celle d'une demi-boule à cassure radiée. Ils se dé-

veloppent lentement au sein du liquide, il s'en forme même à la surface; ces derniers, quand ils sont assez volumineux, tombent au fond du creuset.

Ces cristaux transparents sont durs sous la spatule; on peut les sécher sur de la porcelaine poreuse sur laquelle on les écrase finalement pour les débarrasser aussi bien que possible du liquide sirupeux au sein duquel ils ont pris naissance, ce qui ne laisse pas de présenter quelque difficulté. Il m'a été cependant possible de bien séparer ces cristaux, comme le prouvent les analyses très concordantes que j'ai faites.

Analyse des fluorures de tellure. — La matière précédente peut contenir de l'acide tellureux, du fluorure de tellure et de l'acide fluorhydrique.

J'ai d'abord essayé une séparation de l'acide tellureux par la seule action de la chaleur. A cet effet, la matière pesée était placée dans une petite nacelle de platine et celle-ci dans un tube horizontal, traversé par un courant très lent d'hydrogène. Si l'on chauffe d'abord lentement, il se dégage une vapeur qui se condense sur les parois en un enduit solide, blanc, très déliquescent, qui doit être du fluorure tellurique : nous sommes en effet dans les conditions qui ont permis à Berzélius de l'obtenir. Il reste dans la nacelle une matière grisâtre qui se boursoufle vers la fin de la décomposition; mais jamais je n'ai obtenu ainsi d'acide tellureux pur, et la matière, traitée par de l'acide sulfurique, a toujours dégagé de l'acide fluorhydrique même au bout d'une chauffe prolongée. Il est bien certain qu'en continuant l'opération très longtemps et à température plus élevée, j'aurais réussi à ne plus avoir qu'une quantité de fluor négligeable, mais alors de l'acide tellureux aurait été entraîné. J'ai donc renoncé à cette méthode et, si je l'ai rappelée, c'est qu'elle donne l'action de la chaleur sur la matière étudiée.

L'attaque par l'acide sulfurique dans un vase d'argent

ne donne pas davantage de résultat. Si l'on veut avoir une absorption convenable de l'acide fluorhydrique, il faut effectuer l'opération dans un courant extrêmement lent de gaz, et avec aucun des fluorures purs sur lesquels j'ai opéré je n'ai réussi à obtenir le départ de tout le fluor.

Il m'a donc fallu recourir à une méthode par voie humide et voici celle que j'ai finalement adoptée :

La matière, bien séchée sur du papier, est traitée par une petite quantité d'eau dans un vase de platine; elle se décompose ainsi partiellement en donnant un dépôt laiteux formé par de l'acide tellureux hydraté, mais quatre à cinq gouttes d'acide nitrique suffisent à produire une dissolution complète; une quantité plus considérable précipite de l'acide tellureux anhydre et cristallisé qui s'attache aux parois de la capsule. Dans la dissolution, on introduit alors un morceau de nitrate d'argent solide, qui se dissout sans donner lieu à aucun précipité, ce qui n'aurait pas eu lieu si j'avais employé une dissolution, puisque, nous venons de le voir, la dilution de la liqueur amenait un précipité d'acide tellureux hydraté. Si l'on ajoute alors de l'oxyde d'argent humide, la liqueur se prend en masse, par suite de la formation du tellurite d'argent. Après avoir étendu la liqueur et s'être assuré qu'elle présente bien une réaction alcaline, on filtre et on lave le précipité à l'eau froide saturée d'oxyde d'argent. Quand le tellurite d'argent est bien dépouillé de fluorure, on précipite l'argent au moyen d'acide chlorhydrique, en ayant soin de n'en ajouter qu'un excès aussi faible que possible. Il arrive parfois que le liquide filtré, d'abord transparent, se trouble légèrement, mais le nouveau précipité qu'on sépare ainsi est négligeable. Quoi qu'il en soit, on sature par du carbonate de soude en excès, on fait bouillir, et l'on ajoute lentement, sans interrompre l'ébullition, du chlorure de calcium étendu. Dans ces conditions, le précipité de fluorure et de carbonate se fait

bien; il est grenu, partant, facile à filtrer et à laver. La matière est séchée, détachée du filtre qu'on brûle à part, pour réunir ses cendres à la matière principale; celle-ci est alors calcinée, puis traitée par de l'acide acétique étendu qui dissout le carbonate; on évapore à sec au bain-marie, et, en reprenant par l'eau, une nouvelle filtration sépare le fluorure de calcium pur qu'on pèse après calcination.

$2TeFl^4, 3TeO^2, 6H^2O$. — Les cristaux précédemment isolés, analysés par le procédé précédent, m'ont donné :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure...	63,56	64,6	»	64,08
Fluor	»	15,16	15,94	15,04

Soit, pour le rapport du nombre de molécules de tellure et de fluor $\frac{5}{8}$, ce qui conduit, pour représenter la substance, à essayer une formule de la forme :

$$2TeFl^4, 3TeO^2 + nH^2O.$$

En prenant $n = 6$, on a, pour composition,

Tellure	64,25
Fluor..............................	15,26

qui se rapproche aussi exactement qu'on peut le désirer de mes analyses. La substance est donc bien représentée par

$$2TeFl^4, 3TeO^2, 6H^2O.$$

On trouve d'ailleurs une vérification de cette formule en étudiant sur la substance l'action de la chaleur. Si l'on chauffe, en effet, très lentement la matière, elle devient grise, comme je l'ai dit plus haut; si on la pèse, au bout de plusieurs heures, on constate que la perte de poids peut se calculer, en admettant que le résidu est constitué par de l'acide tellureux pur, d'après la formule

$$2TeFl^4, 3TeO^2, 6H^2O = 5TeO^2 + 8HFl + 2H^2O;$$

mais il faut chauffer d'abord avec une lenteur extrême, en maintenant pendant longtemps une température peu élevée, puis à la fin seulement, et pendant quelques instants, au voisinage du rouge sombre. En réalité, il reste toujours une trace de fluorure non décomposé; pour la faire disparaître, il faudrait vraisemblablement reprendre par l'eau et évaporer à sec de nouveau. Je ne l'ai pas fait, le résultat que j'ai obtenu m'ayant paru suffisamment approché : 977,5 de matière m'ont en effet donné un résidu de 789,5 au lieu de 785 qu'aurait exigé la formule.

$TeFl^4, TeO^2, 2H^2O$. — La liqueur sirupeuse qui a déposé l'oxyfluorure précédent est sursaturée par un nouvel oxyfluorure, moins riche en acide tellureux. Si, en effet, après avoir séparé les cristaux de l'oxyfluorure précédent qu'on a laissé se former pendant plusieurs jours, on vient à refroidir de nouveau la liqueur, et surtout si l'on exerce un frottement contre les parois de la capsule avec une spatule, il arrive fréquemment que tout se prend en une masse blanche, avec une élévation considérable de température. Si l'on sème alors, à la température ordinaire, un peu de la matière précédente sur du liquide pareil à celui qui lui a donné naissance, la cristallisation s'effectue lentement, si l'on n'agite pas, en donnant de petits cristaux blanc de lait, entrevus par Berzélius. Ils fondent bien plus facilement que le précédent oxyfluorure, ce qui augmente la difficulté pour les séparer du liquide dans lequel ils ont pris naissance. On y arrive cependant, comme le montrent les analyses concordantes ci-après :

	I.	II.	Moyenne.
Tellure.....	63,6	63,4	63,50
Fluor......	18,4	18,7	18,55

Le rapport du nombre d'atomes de fluor et de tellure est ainsi très sensiblement 2, et l'on est conduit à essayer une formule du type $TeFl^4, TeO^2, nH^2O$. En faisant $n = 2$, on a la composition suivante :

Tellure	64,0
Fluor	19,0

et la substance peut être représentée par la formule :

$$TeFl^4, TeO^2, 2H^2O.$$

Cet oxyfluorure est, je l'ai dit plus haut, constitué par des cristaux très petits, laiteux, ce qui le distingue nettement du premier, formé de grandes aiguilles transparentes ayant 2^{cm} à 3^{cm} de longueur.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond comme le précédent, puis se décompose en donnant un résidu d'acide tellureux et dégageant de l'acide fluorhydrique, suivant la formule

$$TeFl^4, TeO^2, 2H^2O = 2TeO^2 + 4HFl.$$

Il est décomposé par l'eau, en donnant de l'acide tellureux hydraté, mais se dissout dans l'eau aiguisée d'acide azotique. L'acide fluorhydrique le dissout avec un dégagement de chaleur considérable.

Fluorure de tellure. — Si dans la liqueur qui a déposé l'oxyfluorure précédent on fait arriver de l'acide fluorhydrique pur préparé par la décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium, et en maintenant la température à —23°, le liquide se trouble très légèrement, mais il ne se forme pas de cristaux. Si l'on refroidit à — 50°, la matière reste en sursaturation, et elle ne cède qu'à — 70°; elle se prend alors en une masse de cristaux transparents. Si on laisse la température se relever jusqu'à — 28° et qu'on maintienne, comme je l'ai fait, cette température pendant longtemps, toute la masse solide ne disparaît pas; elle ne peut être constituée par de l'hydrate d'acide fluorhydrique, puisque celui-ci fond à — 35°. D'ailleurs, si l'analyse ne nous donne pas exactement la composition de cette substance, en raison des difficultés que présente sa manipulation, les résultats sont cepen-

dant assez rapprochés pour permettre d'en trouver la formule. La matière, extraite et séchée à — 30° sur du papier, a donné, en effet :

	I.	II.
Tellure.........	63,07	63,88
Fluor..........	»	35,49

Soit un atome de tellure pour 3,8 de fluor ; il y a donc eu perte de fluor, ou bien je n'avais pas fait arriver assez d'acide fluorhydrique pour transformer une dernière trace d'acide tellureux. Il n'importe, la substance à laquelle je parvenais ainsi était certainement le fluorure de tellure qui correspond à :

Tellure..............	62,75
Fluor................	37,25

Quant à du fluorhydrate de tellure, pas trace encore, et c'est le point que ces expériences avaient pour but d'établir. Je suis persuadé qu'il existe d'après les résultats qui m'ont été donnés par les composés haloïdes précédents, mais vraisemblablement à une température très basse, et il faudrait, pour l'obtenir, l'emploi d'acide fluorhydrique très concentré qu'on ne trouve pas dans le commerce, et qui ne peut être obtenu qu'avec un appareil qu'on n'a pas habituellement dans les mains.

Combinaisons du bichlorure de tellure avec d'autres chlorures.

Dans le but de préparer des chlorures doubles, j'ai essayé de dissoudre le bichlorure de tellure, soit dans d'autres chlorures métalliques, comme ceux d'arsenic, d'étain, d'antimoine, soit dans d'autres dissolvants comme le chlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone, le chlore liquide. Je n'ai obtenu que des résultats négatifs.

J'ai alors opéré simplement le mélange du bichlorure de tellure avec certains chlorures, et procédé par sublimation. Le procédé réussit bien, comme on sait, avec le chlorure

d'aluminium; avec le perchlorure de fer je n'ai obtenu que des résultats négatifs; par contre le perchlorure de phosphore donne un chlorure double très net.

Chlorure double de tellure et de phosphore.

J'étais conduit tout naturellement à essayer la combinaison avec le perchlorure de phosphore. Baudrimont (¹), en effet, a réussi à le combiner avec le chlorure de sélénium pour obtenir le composé $SeCl^4, 2PhCl^5$.

Si l'on prend du chlorure de tellure fondu, il dissout du perchlorure de phosphore, ce qui se fait facilement si l'on opère en chauffant juste assez pour maintenir la matière fondue, c'est-à-dire à 220°, 5, température de fusion du chlorure de tellure pur. Dans ces conditions, les pertes de perchlorure de phosphore sont très faibles, surtout si l'on a soin de le prendre en morceaux un peu gros. A mesure qu'on incorpore le chlorure phosphorique, la température s'élève; les pertes deviennent plus considérables, et il est bientôt impossible de maintenir la matière fondue. A ce moment, le chlorure de tellure a dissous environ le tiers de la quantité de chlorure de phosphore qui correspondrait à une combinaison à molécules égales. Si l'on continue à ajouter du chlore phosphorique, en faisant rentrer dans le mélange celui qui se condense à la partie supérieure du tube dans lequel se fait la réaction, on constate bien vite que, sous l'action de la chaleur, il se forme, à une petite distance du mélange, un anneau de matière orangée, cristalline, totalement différente par son aspect des deux chlorures d'où l'on est parti. Si l'on prend la matière non homogène résultant du mélange de molécules égales des deux chlorures et que, dans le but de séparer la substance rouge précédente, on la place au fond d'un petit matras, voici ce qu'on observe. Et d'abord, on a

(¹) *Ann. de Ph. et de Chim.*, 5ᵉ série, t. II, p. 36.

soin d'en étirer le col, de manière à rendre l'action de l'air aussi faible que possible. Enfin, pour bien caractériser les phénomènes qui se produisaient, je plaçais à côté du matras deux tubes contenant : l'un du chlorure de phosphore, l'autre du chlorure de tellure, et les trois vases étaient chauffés lentement au moyen du même bain d'huile.

Dans ces conditions, on constate que le mélange perd d'abord peu à peu de son poids par suite de la volatilisation d'une certaine quantité de chlorure phosphorique. Au bout d'un certain temps, se déposait sur les parois du matras, un enduit orangé cristallisé qui, au bout de quelques heures, constitue une couronne d'un centimètre d'épaisseur, sur laquelle pointent des cristaux constitués par des aiguilles prismatiques dont quelques-unes ont plus d'un centimètre de longueur. Pendant ce temps, dans le tube qui renferme le perchlorure de phosphore, celui-ci est allé se sublimer à 6^{cm} ou 7^{cm} du bain d'huile, tandis que le produit sublimé dans le matras est à 3^{mm} ou 4^{mm} seulement du même bain. Quant au tube à chlorure de tellure, il donne lieu aussi à un produit sublimé, qui est à peine jaune à chaud et d'un blanc de neige à froid. Ces seules considérations permettent déjà d'affirmer qu'on est en présence d'une combinaison.

A froid, la matière *orangée* reste *jaune serin*. Elle est très déliquescente; mise au contact d'une petite quantité d'eau elle produit le bruit d'un fer rouge comme Ph^2O^5 en donnant un liquide *incolore* et non jaune comme ferait $TeCl^4$ en liqueur chlorhydrique. Enfin, si l'on étend davantage la liqueur, il ne se précipite pas d'acide tellureux.

Si l'on sépare la substance jaune et qu'on la distille dans un vase plein d'air, elle se sublime en un enduit orangé à chaud, qui redevient jaune à froid, mais l'analyse montre qu'au bout d'un nombre répété de sublimations, il y a perte d'un peu de perchlorure de phosphore; la matière est donc dissociable par la chaleur et, si l'on veut la pré-

parer bien pure, il faut n'effectuer les sublimations successives que dans des vases préalablement remplis de vapeur de chlorure phosphorique; il y a intérêt, en tous cas, à opérer dans des ballons de petite capacité.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Tellure......	32,14	»	»
Chlore.......	62,00	63,0	60,0
Phosphore...	4,39	»	»
	98,53		

La dernière analyse correspond à une matière qui avait été soumise à de nombreuses distillations successives sans prendre les précautions spéciales indiquées plus haut.

Ces résultats s'accordent assez bien avec la formule

$$2\,TeCl^4, PhCl^5.$$

Celle-ci correspond, en effet, à :

Tellure.............	34,20
Chlore...............	61,65
Phosphore...........	4,14
	99,99

La perte constatée dans l'analyse I tient à de l'eau; j'ai dit, en effet, que la substance était extrêmement déliquescente, ce qui en rend le maniement très délicat.

La formule trouvée n'est pas analogue à celle annoncée par Baudrimont pour le chlorure de sélénium; mais ce savant n'a pas analysé la combinaison à laquelle celui-ci conduit; j'ai donc préparé cette matière en opérant au bain d'huile comme plus haut. J'ai bien obtenu les résultats indiqués au Mémoire, seulement, la substance que j'ai obtenue n'était pas rouge *cramoisi* à chaud comme il le dit, mais seulement orangée. Voici le résultat de mon analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Sélénium........	17,87	18,58
Chlore..........	73,90	74,21
Phosphore......	6,80	7,2
	98,57	99,99

La matière correspond donc bien à la formule

$$SeCl^4.PhCl^5.$$

Toutes ces préparations ont été effectuées avec du perchlorure de phosphore bien pur et, en particulier, bien dépouillé de toute trace d'oxychlorure par des distillations répétées.

Action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure.

L'ammoniaque agit sur le bichlorure tellurique d'une manière différente suivant la température à laquelle on opère :

1° *Réduction totale.* — Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec sur du bichlorure de tellure maintenu entre 200° et 250°, la matière noircit immédiatement par suite de la mise en liberté du tellure. Le gaz employé était parfaitement desséché, grâce à son passage à travers une batterie de trois tubes de 1^m,20 remplis de chaux sodée. La réduction se faisait dans un tube horizontal, celui-là même qui avait servi à la préparation du chlorure de tellure par attaque du tellure métallique par le chlore. On se débarrassait ensuite du chlore en excès par un courant d'acide carbonique ou d'air bien sec. On évitait, de cette manière, les difficultés résultant du maniement d'une substance aussi déliquescente que le chlorure de tellure. Enfin le tube était chauffé au bain d'huile, ce qui permettait de le maintenir indéfiniment à une température donnée.

Dans ces conditions la réaction s'effectue lentement, ce

qui est évidemment dû à ce fait que j'opérais sur du chlorure compact et fondu. Par exemple, dans un appareil qui renfermait 3gr,680 de matière, j'ai observé les augmentations de poids suivantes :

Au bout de	3 heures.............	0,325
»	6 heures.............	0,385
»	12 heures.............	0,485
»	15 heures.............	0,525
»	18 heures.............	0,785
»	24 heures.............	0,845
»	30 heures.............	0,885
»	48 heures.............	0,970

La réduction complète aurait été la suivante :

$$3\,TeCl^4 + 16\,AzH^3 = 3\,Te + 12\,AzH^4Cl + 4\,Az,$$

et, avec le poids de matière précédent, on aurait dû constater une augmentation de 1gr,01. Il peut, d'ailleurs, se perdre un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, car, dès cette température, il y en a un peu d'entraîné qui se dépose dans les parties plus froides de l'appareil.

2° *Combinaison.* — A 0° l'action est totalement différente, et l'ammoniaque se combine avec le chlorure de tellure. Celui-ci, qui était parfaitement blanc, jaunit dès l'arrivée des premières bulles de gaz. En même temps, la matière qui adhérait très fortement au verre s'en détache; les petits fragments de chlorure qui absorbent d'abord l'ammoniaque sur une face seulement se roulent en spirales par suite de l'augmentation de volume qui accompagne la combinaison. Quand la réaction est complète, ce qui nécessite, dans ce cas encore, un temps très long, on obtient un produit qui n'est plus déliquescent comme l'était le chlorure de tellure. A la température ordinaire, il dégage de l'ammoniaque; traité par l'eau, il se décompose en donnant de l'acide tellureux et, par la potasse, il dégage de l'ammoniaque. L'analyse montre qu'il est con-

stitué par une combinaison répondant à la formule

$$TeCl^4, 3 AzH^4.$$

Elle a, en effet, donné :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Tellure.......	39,3	»	40,1
Chlore.......	43,0	43,2	43,8
Ammoniaque.	16,68	»	15,9
	98,98		99,8

Il n'y a pas lieu de s'étonner de ne pas trouver un résultat plus approché. Il peut, en effet, exister d'autres combinaisons contenant des quantités différentes d'ammoniaque, susceptibles de prendre naissance à la même température; enfin, il peut se faire un peu d'azoture.

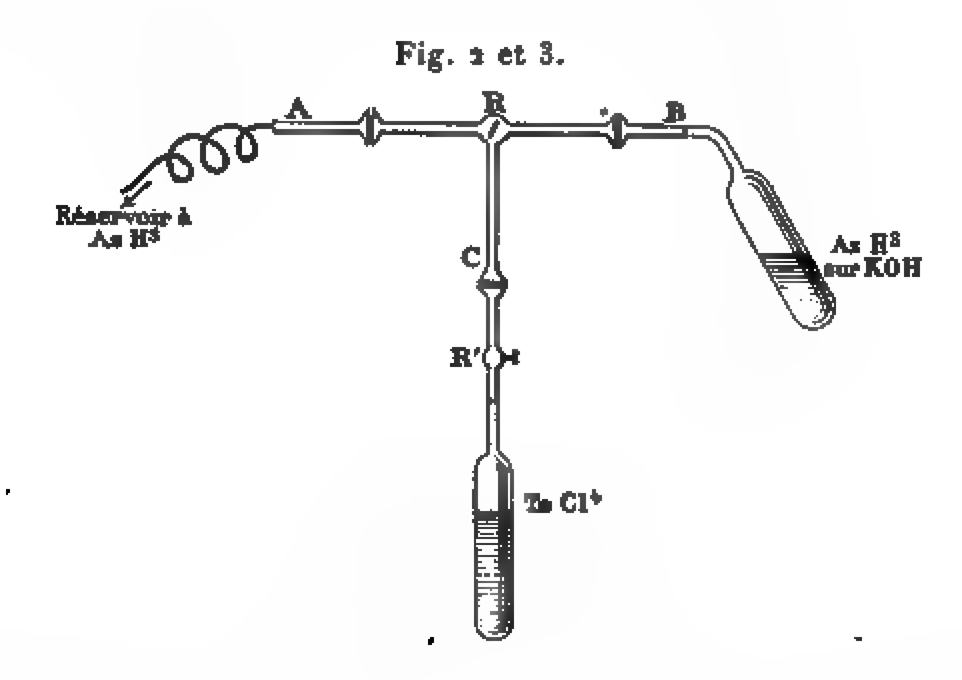
Si l'on chauffe ce chlorure ammoniacal, il noircit en dégageant de l'ammoniaque; puis, à température un peu plus élevée, il se forme un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure de tellure : ce dernier, bien reconnaissable à sa vapeur violet rouge caractéristique. Finalement, il se dégage un peu d'acide chlorhydrique provenant de l'action de la chaleur sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

3° *Azoture de tellure.* — Si l'on opère à plus basse température, on peut obtenir combinaison du tellure et de l'azote. Voici dans quelles conditions :

Pour éviter la lenteur des expériences précédentes et me débarrasser du soin de maintenir des courants gazeux pendant longtemps, j'ai opéré non plus avec de l'ammoniaque gazeuse, mais avec l'ammoniaque liquide. L'appareil qui m'a servi, et que représentent les *fig.* 2 et 3, était constitué par un robinet à trois voies en acier, pouvant être mis en relation au moyen de raccords à collier : d'une

part, avec un récipient à ammoniaque liquide du commerce; de l'autre, avec un réservoir en verre contenant de la potasse monohydratée fondue; enfin, par la troisième branche, avec un tube en cristal épais destiné à contenir le chlorure de tellure sur lequel on veut agir.

Fig. 2 et 3.



Dans des expériences suivantes, je me suis servi d'un réservoir à chlorure un peu différent et représenté par la *fig.* 3. La douille, qui porte le réservoir à chlorure, est munie d'un robinet R', en sorte qu'on pourra séparer ce premier réservoir du reste du système sans pour cela laisser échapper l'ammoniaque qu'il renferme.

Cela étant, voici comment j'ai opéré pour remplir l'appareil des substances destinées à réagir : on commence par mettre en place le tube à potasse en le mastiquant sur une des branches du robinet, et l'on met A en relation avec le réservoir à ammoniaque; en manœuvrant convenablement R, le tube se remplit d'un mélange d'air et d'ammoniaque gazeuse ; en purgeant l'appareil au moyen de R, on élimine très vite l'air par la troisième branche. Il est alors facile, en refroidissant, de faire distiller 30^{cc} à 40^{cc} d'ammoniaque liquide qu'on laisse sur la potasse fondue pendant plusieurs jours, de manière à assurer une

dessiccation complète. On fixe ensuite le réservoir à chlorure, en tournant convenablement R; il est possible d'enlever la bouteille à ammoniaque, et de purger d'air le récipient à chlorure, comme on a fait pour celui à potasse; enfin, on remplace la bouteille par un manomètre à air libre.

Dès l'arrivée du gaz ammoniac sur le chlorure, celui-ci jaunit; on active l'attaque en le maintenant à —15°, ce qui amène la distillation de l'ammoniaque sur le chlorure, qui se gonfle de manière à tripler à peu près de volume, de telle sorte que celui qui est placé à la partie supérieure s'attaquant le premier, il se forme bientôt un bouchon qui empêcherait l'action de continuer; on détruit très facilement cet obstacle en séparant le manomètre pour laisser échapper un peu de gaz, ou plus simplement en refroidissant énergiquement le réservoir à potasse; il se produit ainsi une désagrégation de la surface et la matière se colle au tube sous la forme d'un enduit mince, très favorable à une attaque complète.

Si l'on abandonne alors l'appareil à lui-même, sans continuer à refroidir, il arrive fréquemment que la température s'élève à tel point qu'on peut difficilement le tenir dans la main, ce qui, par parenthèse, est imprudent et très dangereux; en effet, ordinairement l'appareil éclate : le verre qui le forme est absolument pulvérisé, à ce point qu'on n'en peut retrouver trace. La rupture ne se produit, d'ailleurs, jamais que sur le tube à chlorure et non sur celui qui renferme l'ammoniaque liquide, ce qui met hors de cause toute espèce d'insuffisance de l'appareil, vis-à-vis de la pression de quelques atmosphères, qui correspond à la tension du gaz liquéfié.

La matière obtenue ainsi n'est pas homogène; on y distingue des parties jaune citron et d'autres qui sont blanchâtres : si l'on fait pénétrer un excès d'ammoniaque liquide, la matière se désagrège et il se rassemble au fond du tube

une poudre jaune clair pendant que le manomètre indique une tension très inférieure à celle de l'ammoniaque liquide à la température à laquelle on opère. Avec une quantité convenable de ce liquide, on obtient exactement la tension du chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacal qu'a étudié M. Troost ([1]), et, en faisant varier la température, on retrouve tous les nombres qu'a déterminés ce savant.

Pour purifier cette matière, je l'ai lavée avec de l'ammoniaque liquide en utilisant précisément la propriété qu'a ce liquide de dissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque. A cet effet, j'employais le réservoir deux fois recourbé, figuré plus haut, et par des décantations successives, suivies d'ouverture du robinet R′, j'éliminais à chaque opération une partie du chlorhydrate d'ammoniaque qui se déposait en une poudre blanche au sortir de l'appareil. Pendant ces opérations, il faut éviter avec le plus grand soin que la température ne s'élève; la matière peut, en effet, contenir encore, au milieu du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure non altéré ou simplement combiné au gaz ammoniac; l'attaque brusque du premier ou la destruction rapide de la combinaison ammoniacale produit une élévation de température suffisante pour amener la destruction, avec explosion, de l'azoture formé. C'est à ce phénomène qu'il faut attribuer la rupture des appareils abandonnés à eux-mêmes, accident qui est fréquent, et se produit, même au bout d'une douzaine d'heures de contact. Sur dix tubes, deux seulement ont résisté; ils renfermaient, une fois le lavage terminé, une matière d'un beau jaune citron, partiellement collée aux parois du tube auquel elle adhère très fortement, mais qu'on en détache en immergeant le tube dans de l'eau. On lave cette substance avec de l'eau pour la débarrasser des dernières traces de chlorhydrate d'ammoniaque, puis

([1]) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 578.

avec de l'eau acidulée par un peu d'acide acétique; finalement, après nouveau lavage à l'eau, on la sèche dans le vide.

Voici la composition trouvée :

	I.	II.
Tellure	»	90,0
Azote	10,8	9,9

ce qui conduit à la formule TeAz. Cette formule correspond, en effet, à :

Tellure	90,0
Azote	10,0
	100,0

Cet azoture est friable, amorphe, il détone par le choc avec une extrême violence, en produisant un brouillard noir de tellure en poudre impalpable.

Soumis à l'action de la chaleur, il détone de la même manière vers 200°; quelques milligrammes de cette matière, introduits dans un tube à essai et chauffés sur une toile métallique, font explosion avec une violence telle que le tube est réduit en miettes et la toile déchirée.

L'azoture de tellure n'est attaquable ni par l'eau, ni par l'acide acétique étendu, ce qui m'a permis de le débarrasser des dernières traces d'ammoniaque. Il n'est pas soluble dans l'ammoniaque liquide. En présence de la potasse, il dégage tout son azote à l'état d'ammoniaque, de telle sorte qu'on peut doser ce gaz par la méthode de Boussingault, et c'est de cette manière qu'ont été obtenus les résultats précédents.

Données thermiques relatives à l'acide tellurique.

I. *Chaleur de dissolution de l'hydrate* $TeO^3, 3H^2O$. — J'ai dissous, au calorimètre, 10^{gr} de cet acide finement

pulvérisé dans 400^{cc} d'eau. Voici le résultat des mesures faites :

Température initiale	13°,68
» finale	13°,32
Abaissement observé	—0°,36
Calorimètre en eau	$3^{gr},17$

La réaction a donc dégagé

$$-405,17 \times 0^{\circ},36 = -0^{Cal},14586,$$

soit, pour la molécule, $-3^{Cal},35$.

On a donc

$$TeO^3, 3H^2O + Aq = TeO^3 \text{ diss.} - 3^{Cal},35.$$

II. *Chaleur de dissolution de* TeO^3, H^2O. — J'ai essayé de dissoudre au calorimètre de l'acide tellurique monohydraté; celui-ci était obtenu en chauffant à 100° pendant plusieurs heures de l'hydrate à 3 molécules d'eau : il en perd exactement deux.

Le monohydrate ainsi préparé, se dissout dans l'eau avec une lenteur extrême : j'opérais sur 5^{gr} de matière et 400^{cc} d'eau et au bout de vingt minutes le tiers à peine de la matière s'était dissous : dans ces conditions la mesure ne pouvait donner de résultat.

Avec l'acide anhydre, je n'ai même pas tenté l'e périence, celui-ci ne se dissolvant que lentement dans l'eau bouillante.

III. *Chaleur de saturation par la potasse.* — J'ai traité 200^{cc} d'acide tellurique normal, contenant par suite $57^{gr},5$ d'acide bihydraté par litre, par 200^{cc} de potasse également normale.

Voici les résultats d'une expérience :

Température moyenne initiale	13°,575
» » finale	15,460
Élévation de température	+1,885

ce qui correspond au dégagement de $0^{Cal},7834$; en rapportant à la molécule, on a

$$TeO^3 \text{ diss.} + KOH \text{ diss.} = \text{Tellurate neutre diss.} + 15^{Cal},678.$$

Sulfate de tellure. Son emploi pour le dosage du tellure. Sulfates doubles.

Berzélius [1], le premier, a signalé que l'acide sulfurique concentré agissait, soit sur le tellure, en donnant une liqueur pourpre foncé, soit sur l'acide tellureux, en donnant une matière blanche qu'on obtient aussi, dit-il, sous la forme d'écailles nacrées en évaporant la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Malheureusement, Berzélius donne de ce composé nacré une formule fausse : $TeO^2, 2SO^3$.

Depuis, Brauner, dans le but de fixer le poids atomique du tellure, a repris l'étude de ce corps dont il indique la formule véritable $2TeO^2, SO^3$. J'ai examiné cette substance dans le but de la faire servir au dosage du tellure.

On la prépare facilement en attaquant soit le tellure, soit l'acide tellureux par un mélange chaud d'acide nitrique et d'acide sulfurique : la dissolution se fait très régulièrement et il suffit ensuite d'évaporer lentement. Dès qu'on atteint une concentration suffisante, il se forme à la surface du liquide de belles écailles nacrées, qui tombent bientôt au fond. Peu à peu toute la liqueur s'évapore, et le sulfate reste sous la forme d'une masse légère ressemblant à de l'acide borique en paillettes. Vue au microscope, cette matière est formée par des cristaux très nets qui paraissent dériver d'un prisme droit (*fig.* 4), mais, la plupart du temps, ils sont modifiés de manière à constituer des prismes allongés à six pans.

---

(1) *Traité de Chimie*, t. IV, p. 481.

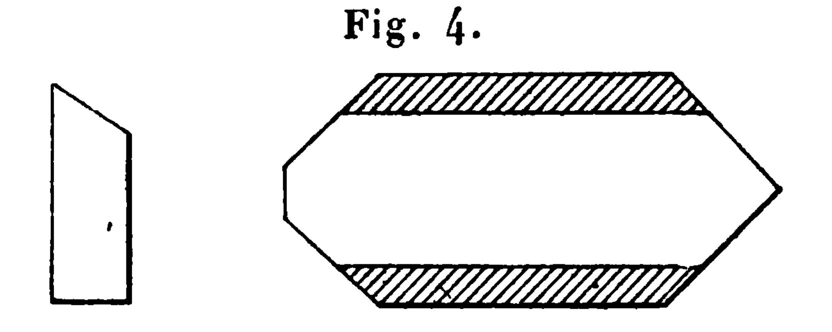
L'analyse de ce sulfate a donné :

	I.	II.	III.
Acide sulfurique.....	20,10	19,96	20,7
Tellure.............	63,90		63,5

et la formule $2TeO^2, SO^3$, avec $Te = 128$, correspond à

Acide sulfurique..............	20,00
Tellure......................	64,00

Fig. 4.



Parmi les analyses précédentes, les unes ont été faites en partant d'un poids donné de tellure, les autres en retirant, au contraire, le tellure d'un poids connu de sulfate; de manière à éviter l'incertitude qui résulte de l'emploi du filtre taré, le tellure, bien lavé, était toujours recueilli finalement dans un vase de platine, desséché, puis pesé.

J'indiquerai plus loin avec détail les précautions minutieuses qu'il est nécessaire d'employer dans la préparation de ce sulfate pour obtenir des résultats d'une grande exactitude. La question de l'analyse de ce sulfate est en effet intimement liée à la détermination du poids atomique.

Action de la chaleur. — Le sulfate de tellure, et c'est là le point important de son histoire au point de vue des applications qu'on en peut faire, est un corps très stable, non hygrométrique, de sorte qu'il est très aisé de le débarrasser de l'acide sulfurique en excès qui a servi à le préparer. Sa décomposition, nulle à 440°, est extrêmement faible à 500°. Ces propriétés en font certainement le meilleur composé dans lequel il convient d'introduire le tellure pour le doser, et c'est de cette manière que toutes les analyses que j'ai eu à effectuer ont été faites.

La décomposition est beaucoup plus rapide dans le vide, comme le montre l'expérience suivante, que j'avais entreprise pour m'assurer que le sulfate ne contient pas d'eau de cristallisation. J'ai introduit un poids connu de matière au fond d'un tube en bon verre vert de 12^{mm} environ de diamètre intérieur et de 50^{cm} de longueur, puis, après avoir étranglé la partie médiane, j'ai recourbé le tube de manière à constituer un tube de Faraday; enfin, l'extrémité ouverte fut étirée à son tour et fermée après que le vide eut été fait dans l'appareil au moyen d'une pompe à mercure. Les choses étant ainsi disposées, j'ai chauffé le sulfate à la limite de résistance du verre, c'est-à-dire aux environs du rouge sombre seulement. La matière qui fond d'abord laisse dégager ensuite des bulles gazeuses; si l'on refroidit alors la deuxième branche avec un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude, il s'y condense de belles aiguilles d'anhydride sulfurique. Au bout d'une heure de chauffe, on sépare les deux parties du tube en fondant d'un coup de chalumeau la partie étranglée qui les sépare et l'on peut analyser séparément leur contenu.

On constate de cette manière : 1° que la branche refroidie contient de l'anhydride sulfurique pur; 2° qu'il reste encore de l'acide sulfurique dans la substance fondue qui occupe la place du sulfate primitif; que la matière ne contient pas trace d'eau.

Séparation du sélénium et du tellure. — L'emploi du sulfate de tellure permet, en particulier, une séparation très exacte du tellure et du sélénium. Dans une liqueur qui contient ces deux corps on peut, avec de l'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique, les précipiter toutes deux. Pour les séparer ensuite, il suffit de les dissoudre, comme on ferait pour du tellure pur, et d'ajouter un excès d'acide sulfurique; on forme ainsi du sulfate de tellure. Le sélénium, dans ces conditions, ou ne donne pas de sul-

fate, où celui-ci, qui est instable, disparaît entièrement par la calcination, *sans entraîner de tellure*. Voici, par exemple, les données d'une expérience où l'on avait mis en présence des poids très différents des deux éléments, de manière à rendre maxima les chances de perte par entraînement :

Sélénium	480,0
Tellure	43,0

J'ai trouvé par ma méthode :

$2TeO^2, SO^3$	68,2
soit Tellure	43,0

Sulfate double de potassium et de tellure. — On dissout du sulfate d'acide tellureux dans de l'acide sulfurique étendu, de manière à éviter la décomposition qui ne manque pas de se produire dans l'eau, et l'on ajoute du sulfate de potasse à la liqueur chaude ainsi obtenue ; la masse presque entière se prend par refroidissement en un lacis d'aiguilles feutrées de bisulfate de potasse. Si, après avoir séparé la liqueur-mère, on l'évapore dans le vide, il se dépose d'abord quelques cristaux de bisulfate, puis de belles houppes brillantes ressemblant à de l'iodure de cadmium. Elles ont donné à l'analyse :

	I.	II.
Tellure	44,28	44,4
Potassium	6,19	7,09
Acide sulfurique	29,2	»

ce qui correspond à 2 atomes de tellure de potassium et 2 molécules d'anhydride sulfurique.

La substance contient de l'eau et perd du poids quand on la chauffe modérément après avoir été bien séchée ; il se dégage d'abord une molécule d'eau, puis, si l'on chauffe plus fort, il en part une seconde.

La composition de cette substance peut donc être représentée par la formule

$$2(TeO^2, SO^3)(KHSO^4)2H^2O,$$

qui correspond théoriquement à

Tellure	44,7
Potassium	6,81
Acide sulfurique	27,96

Sulfate double d'ammoniaque et de tellure. — Le sulfate d'ammoniaque se comporte comme celui de potasse. Le produit qu'il donne a sensiblement la même apparence et correspond à la formule

$$(2TeO^2, SO^3)(AzH^5SO^4)2H^2O.$$

Voici le Tableau comparé de l'analyse et de la composition théorique :

	Trouvé.		Théorie.
Tellure	45,4	45,5	45,8
Ammoniaque	2,9	»	3,1
Acide sulfurique	28,9	»	29,3

Séléniate de tellure. — L'acide sélénique se combine comme l'acide sulfurique avec l'acide tellureux; la préparation du composé se fait de la même manière, et il ressemble au sulfate, quoiqu'il soit un peu moins blanc. L'analyse a été faite en calcinant un poids donné du séléniate dans un courant de gaz carbonique; quand on opère lentement et avec précaution, la décomposition se produit d'une façon graduelle et sans projection de matière; l'acide sélénieux se dépose à une petite distance de la nacelle, de sorte qu'on peut doser le sélénium soit directement, soit par différence.

Les analyses ont donné :

	I.	II.	III.
Tellure	71,50	71,52	70,7
Sélénium	27,50	»	»

résultats qui correspondent à la formule

$$2TeO^2, SeO^3;$$

celle-ci donnerait comme nombres théoriques :

Tellure...............	71,5
Sélénium.............	28,5

On perd toujours un peu de sélénium entraîné malgré la précaution qu'on prend de faire barboter l'acide carbonique dans une dissolution de potasse pour en arrêter les dernières traces.

Tellurate de tellure.—Enfin, l'acide tellureux se dissout aussi dans l'acide tellurique hydraté et, quand on évapore lentement la dissolution, il se dépose simultanément de petites sphères laiteuses constituées par de très fines aiguilles et des grands prismes d'acide tellurique hydraté. Les cristaux laiteux, séparés et séchés sur du papier, renferment de l'acide tellureux et de l'acide tellurique. Ils contiennent en effet :

Tellure : 76,8.

La formule $2TeO^2TeO^3$ correspond à 77 centièmes de tellure.

Chaleur de formation du sulfate de tellure.

Pour mesurer la chaleur de formation du sulfate de tellure, j'en ai dissous un poids déterminé dans la potasse.

Voici le détail d'une expérience :

Sulfate de tellure........................	$1^{gr},293$
Potasse normale..........................	400^{cc}
Température initiale.....................	$15°,70$
Température finale.......................	$16°,19$
Élévation de température.................	$0°,49$
Valeur eau du calorimètre................	5,17

La chaleur dégagée est donc

$$405,17 \times 0,49 = 0^{Cal},1985,$$

soit pour une molécule :

$$\frac{0,19853 \times 400}{1293} = 61^{Cal},4.$$

Or, on sait qu'on a :

	Cal
$2KOH$ diss. + SO^4H^2 diss	31,16
SO^3 diss. + H^2O liq. = SO^4H^2 liq.	+ 19,4
SO^4H^2 liq. + eau = SO^4H^2 diss	+ 17,9

donc :

$2KOH$ diss. + SO^3 sol. + eau = SO^4K^2 diss..... + $68^{Cal},46$

D'autre part, j'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'acide tellureux dans la même potasse :

Poids d'acide tellureux	$2^{gr},190$
Potasse normale..................	400^{cc}
Température initiale..............	$16^{o},28$
Température finale................	$16^{o},68$
Élévation de température	$0^{o},40$

On en déduit pour la chaleur dégagée, rapportée à la molécule :

$$\frac{405,17 \times 0,4 \times 160}{2,19} = 11^{Cal},38;$$

donc :

$2TeO^2$ sol. + $2KOH$ diss. = tellurite dissous .... + 22,76

Des quatre relations :

$2TeO^2$ sol. + SO^3 sol. = $2TeO^2SO^3$ sol.............	$+ x$
$2TeO^2$ sol. + KOH diss. = tellurite diss	+ 22,7
SO^3 sol. + KOH diss. = sulfate de potasse diss.	+ 68,46
$2TeO^2SO^3$ sol. + KOH diss. = tel. diss. + sul. de pot. diss..	+ 61,4

on déduit

$$x = 29^{Cal},82.$$

SUR LE POIDS ATOMIQUE DU TELLURE.

Le poids atomique du tellure a été déterminé pour la première fois par Berzélius en 1813 et le nombre qu'il a trouvé est celui qu'il indique encore dans le Tableau des poids atomistiques qu'il publia en 1828 (1).

Le tellure que possédait Berzélius en 1813 était loin d'être pur : ce savant ignorait, en particulier, à cette époque, l'existence du sélénium qu'il ne découvrit qu'en 1817; aussi, dans de nouvelles recherches publiées en 1835 (2), il reprit ses déterminations par les mêmes méthodes, mais en s'attachant à purifier son tellure. Pour cela faire, il décomposa du tellurure de potassium par un courant d'air, puis il lavait, séchait et distillait le produit obtenu. Nous verrons, par la suite, qu'en séchant le tellure sans précautions spéciales, que Berzélius n'a pas dû prendre, car il les aurait indiquées, on donne naissance à de l'acide tellureux. Le tellure réduit en poudre extrêmement ténue était ensuite transformé en acide tellureux en le chauffant au bain-marie avec de l'acide nitrique; enfin dans un vase de platine recouvert d'un verre de montre; quand la masse était sèche, on élevait la température sans aller jusqu'au rouge, ce qui amenait la disparition d'une petite quantité de produits nitreux, et la destruction de l'acide tellurique qui avait pu se former. Berzélius dit que dans ces conditions il ne peut y avoir de perte par volatilisation; il a d'ailleurs fait une expérience dans une cornue de verre, afin de déterminer « jusqu'à quel point on peut être sûr qu'il ne s'est point volatilisé de tellure oxydé ». Mais il ne s'est pas assuré qu'il ne restait pas de tellure non oxydé dans sa matière, ce qu'il est pourtant

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, t. XXXVIII, p. 427

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* t. LVIII, p. 129.

presque impossible d'éviter, à moins de pousser la pulvérisation très loin; or cette opération présente de graves inconvénients au point de vue de la pesée. Quoi qu'il en soit, le nombre trouvé fut 128,28 et, *a priori,* l'habileté extraordinaire du chimiste suédois doit faire penser qu'il a su éviter les inconvénients que je viens de signaler.

En 1857, von Hauer, par la préparation et l'analyse du bromure double de potassium et de tellure KBr, $TeBr^4$, a obtenu le nombre 127,93.

En 1879, Wills, reprenant les méthodes de Berzélius et de Hauer, a retrouvé sensiblement les nombres de ces savants : l'oxydation par l'acide nitrique lui a donné des résultats variant de 126,63 à 129,66; ceux qu'il a obtenus en employant l'eau régale sont compris entre 126,73 et 127,93. Comme on le voit, les écarts trouvés dans une même série de recherches sont très grands, puisque pour la première ils dépassent trois unités. Je laisse de côté les travaux moins importants de Clarke (1), de Meyer et Seubert (1883), pour arriver au travail beaucoup plus considérable de M. Brauner (2) et à celui de M. L. Staudenmaier (3) qu'il est nécessaire d'analyser avec détails, si l'on veut éviter les causes d'erreurs auxquelles ils se sont exposés.

Expériences de Brauner. — Brauner a effectué cinquante-sept expériences réparties entre sept méthodes différentes :

1° Oxydation du tellure d'après la méthode de Berzélius;

2° Oxydation du tellure par l'eau régale;

3° Réduction de l'acide tellureux par l'acide sulfureux;

---

(1) *Constitution of nature,* Part V. Washington, 1862.

(2) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien,* 1889, t. XCVIII, F. 26.

(3) *Zeitschrift für anorganischen Chemie,* t. X, F. 3 et 4, p. 189; 1895.

4° Transformation du tellure ou de l'acide tellureux en sulfate basique;

5° Synthèses des tellurures d'or, de cuivre, d'argent;

6° Analyse du tétrabromure de tellure;

7° Analyse du bibromure.

Le tellure qui a servi à Brauner était extrait de tellure brut qu'il dissolvait dans l'eau régale et qu'il précipitait, par l'acide sulfureux, après élimination de l'acide nitrique. Il retirait 53 pour 100 de tellure précipité, et la liqueur restante était vert foncé.

Le précipité était transformé en tellurure par fusion avec du cyanure de potassium, et le tellure reprécipité par un courant d'air, ce qui n'en donnait plus que 47,4 pour 100 : le reste était formé en majeure partie par du cuivre. Enfin le tellure obtenu était distillé dans l'hydrogène; il restait dans la nacelle qui le contenait au début de l'opération un faible résidu noir formé, dit Brauner, par du charbon et des tellurures non volatils.

Le tellure recueilli formait une masse *fondue* et brillante, avec quelques aiguilles provenant de la destruction de l'hydrogène telluré.

Brauner sépare ainsi du tellure brut le cuivre, le plomb, mais il ne fait pas mention de l'antimoine que sa substance, étant donnée son origine, devait certainement contenir, en grande quantité peut-être, et qui est certainement le métal plus difficile à séparer. Il n'est, en particulier, pas bien sûr que la distillation d'un mélange de deux corps, qui fondent à des températures si voisines, amène une séparation complète, de sorte qu'il pouvait très bien arriver que le tellure distillé *fondu,* auquel il parvient en dernière analyse, renfermât encore de l'antimoine.

1° L'oxydation par l'acide nitrique a donné à Brauner des nombres variant de 124,8 à 127,6; il s'est aperçu qu'il est impossible d'oxyder complètement le tellure par ce procédé.

2° Dans l'emploi de l'eau régale, des pertes par volatilisation étant à craindre, Brauner opère dans un appareil de verre traversé par un *courant d'air pur,* et il fait barboter cet air au sortir de l'appareil, dans un laveur, puis dans un tube de Wills, enfin dans un verre. Tous ces vases jusqu'au dernier retiennent du tellure; il est donc vraisemblable qu'il en échappe à la condensation. En outre, les traitements par l'eau régale dans des vases de verre lui ont toujours donné un *faible résidu* insoluble dans l'acide chlorhydrique et qui provenait évidemment de l'attaque des vases. Les résultats de cinq expériences varient de 125 à 126,4.

3° Les expériences de réduction de l'acide tellureux par l'acide sulfureux ne conduisent pas à des résultats concordant avec ceux qui précèdent, puisqu'elles donnent 127,5. Ici les causes d'erreur sont multiples : le tellure précipité entraîne, en effet, un peu d'acide sulfurique et même d'acide chlorhydrique (probablement à l'état de bichlorure), desquels on ne peut le débarrasser même par des lavages prolongés, et qui sont éliminés incomplètement par la calcination dans l'hydrogène, à 300°. Enfin et surtout la séparation du tellure exigeait l'emploi d'un disque de papier, ce qui suffit à enlever toute confiance dans les résultats des expériences.

Disons, en passant, que les nombres si différents trouvés en employant, dans deux expériences successives, le même tellure, montre combien est mal étayée la conclusion prématurée que tire Brauner de ses expériences; il ne les a d'ailleurs entreprises que dans le but de montrer que le tellure renferme d'autres éléments. Quand même le fait serait exact, ce que l'on ignore absolument, les considérations tirées des poids atomiques par Brauner ne mériteraient aucune créance; les expériences précédentes montrent assez par leur discordance que la méthode intervient au moins autant que les impuretés possibles dans la fixation définitive du résultat.

4° Je discuterai plus loin cette méthode que j'ai reprise.

5° Je ne m'arrêterai pas aux synthèses de tellurures métalliques ; ils sont difficiles à obtenir avec les caractères de composés définis, et cela pour deux raisons que Brauner signale très bien. Ce sont, d'une part, la difficulté d'obtenir une combinaison complète du tellure pouvant rester emprisonné dans la masse fondue, ou inversement du métal pouvant aussi échapper à la combinaison, et d'autre part, ces tellurures maintenus à la température à laquelle s'effectue la combinaison subissent une dissociation qui dans les expériences de Brauner était hâtée par un courant d'acide carbonique qui traversait l'appareil. En sorte que l'expérience **22**, par exemple, faite sur le tellurure d'argent, lui donne les résultats suivants :

Au bout de	4^h........	Te = 129,5
»	7^h........	Te = 128,6
»	15^h........	Te = 127,5

Je ne parle pas de l'expérience **23** où l'hydrogène remplace l'acide carbonique.

Des tellurures métalliques, il n'y aurait, semble-t-il, rien autre à faire que de les préparer à l'état cristallisé, d'après la méthode de M. Margottet et d'essayer de les analyser.

6° Le tétrabromure qui a servi aux mesures était préparé en faisant agir sur du tellure un excès de brome. Pour éliminer l'excès de ce dernier et terminer l'attaque, car il est hors de doute que du tellure restait englobé dans du tétrabromure, Brauner plaçait la substance dans un tube de verre fermé à une extrémité et correspondant par l'autre avec une trompe à vide, le tube étant placé horizontalement dans un bain d'air et chauffé à 200°. Dans ces conditions, le tellure inattaqué décompose une partie du tétrabromure suivant la formule

$$Te + TeBr^4 = 2TeBr^2.$$

Brauner admet que tout le bibromure formé se sépare

du tétrabromure et, en outre, que ce dernier à cette température n'a pas de tension de dissociation. Il se contente, pour vérifier la pureté de son produit, de s'assurer qu'il est bien exempt d'oxybromure, en constatant qu'il se volatilise sans résidu. Je ferai remarquer, sur le premier point, que le bibromure fond à 210° et bout à 280° seulement dans le vide, et que, par conséquent, bien qu'il se sublime déjà à 200°, il est bien vraisemblable qu'il en reste encore, dans le produit final obtenu, en « *croûtes très compactes* ». Pour ce qui est de la décomposition du tétrabromure par la chaleur, je n'en veux d'autre preuve que cette phrase de Brauner lui-même : « Le tétrabromure ne peut être ni fondu, ni distillé, sans qu'il commence à se décomposer en bibromure et brome libre. » Ce fait est d'ailleurs mis en lumière par les résultats obtenus : suivant que le tétrabromure a été ou non distillé, on obtient des résultats très différents de 127,57 à 129,63. Une expérience a même donné 137,72. En laissant de côté cette dernière, on voit que les nombres trouvés sont d'autant plus faibles que l'action de la chaleur sur le tétrabromure a été maintenue plus longtemps; l'expérience 53, dans laquelle le « bibromure a été sublimé assez longtemps pour donner un produit non décomposé en se sublimant », est précisément celle qui donne le plus petit nombre 127,57.

Seulement, comme Brauner accumule les expériences, en traitant toujours son bromure de la même manière; que, d'autre part, les analyses sont faites avec un soin remarquable, il trouve des nombres qui s'écartent peu de leur moyenne 127,6 qu'il adopte.

7° Je répète ici ce que j'ai dit pour les tellures métalliques : il n'y a pas lieu de s'arrêter aux déterminations sur le bibromure, qui est une substance tellement hygroscopique « que chaque grain de poussière à l'air est transformé rapidement en tellure solide noir qui est englobé d'une goutte jaunâtre de solution aqueuse de tétrabro-

mure ». Si l'on joint à cela qu'il dissout le tellure en toutes proportions, ce qui oblige à des distillations effectuées dans un gaz inerte, on ne sera pas surpris que les résultats varient de 130 à 133.

Expériences de M. Staudenmaier. — Ce savant a préparé une grande quantité d'acide tellurique. Il opérait sur du tellure obtenu en précipitant du tellure brut par l'acide sulfureux. L'oxydation était faite avec de l'acide chromique, puis l'acide tellurique produit était précipité par l'acide nitrique dans lequel il est insoluble. Des cristallisations répétées permettent d'obtenir un acide très beau.

La méthode employée par Staudenmaier, pour déterminer le poids atomique du tellure, consistait à enlever à l'acide cristallisé $TeO^3, 3H^2O$:

1° $O + 2H^2O$, ce qui l'amène à l'état de TeO^2;

2° $O^3 + 2H^2O$, ce qui l'amène à l'état de tellure.

Chacune de ces expériences conduit à une valeur du poids atomique.

Enfin, comme vérification, Staudenmaier a réduit l'acide tellureux qu'il obtenait par l'hydrogène en présence de l'argent; ce qui donne un troisième nombre.

Les deux premières transformations ont donné quatre nombres variant entre 127,05 et 127,2, et dont la moyenne est 127,1. La dernière, quatre nombres variant de 127,3 à 127,6.

Staudenmaier reconnaît que, dans son procédé, il n'est pas bien sûr, quelque précaution qu'il prenne, que son acide tellurique ne contient pas un peu d'eau-mère intercalée dans les cristaux.

Il signale qu'il est possible de calculer un poids atomique indépendant de cette cause d'erreur en combinant deux expériences effectuées sur la même matière et donnant l'une de l'acide tellureux, l'autre du tellure; mais il ne fait pas ce calcul très simple et très important.

Prenons, par exemple, deux de ses expériences :

Acide tellurique.	
$1^{gr},7218$	$1^{gr},1958$ d'acide tellureux.
$1^{gr},2299$	$0^{gr},6828$ de tellure.

Staudenmaier déduit de la première Te = 127,2 et de la seconde Te = 127,3.

La proportion

$$\frac{17218}{12299} = \frac{11958}{x}$$

donne la quantité d'acide tellureux qu'on aurait obtenue dans la deuxième prise d'essai, soit $0^{gr},8541$.

Dès lors le poids atomique du tellure, résultant de la combinaison des deux déterminations, est donné par

$$\frac{8541}{\text{Te} + 32} = \frac{6828}{\text{Te}},$$

soit

$$\text{Te} = 127,55.$$

Le même calcul effectué pour les diverses expériences de Staudenmaier donne des nombres qui vont jusqu'à 127,74.

Nouvelles déterminations du poids atomique.

Les expériences précédentes semblent pécher par un point capital; ni Brauner, ni Staudenmaier ne semblent s'être préoccupés de n'employer que du tellure exempt de reproche. A la vérité, la préparation d'une telle matière, s'il fallait en préparer des masses comparables à celles qu'avaient ces deux savants, ne serait pas chose facile; mais il en est autrement si l'on ne cherche à en obtenir qu'une dizaine de grammes, quantité parfaitement suffisante pour une détermination de poids atomique.

J'ai employé pour y parvenir la décomposition de l'hy-

drogène telluré. M. Ditte a, en effet, montré [1] que ce gaz présente un maximum de dissociation aux environs de 500°, d'où résulte un phénomène de volatilisation apparente et production de magnifiques aiguilles de tellure. Dès lors, celui-ci provenant non pas d'une distillation susceptible d'entraîner des éléments étrangers, mais de la décomposition d'un composé défini, représente, dans l'état actuel de nos connaissances, le tellure le plus pur qu'on puisse préparer; d'ailleurs, d'autre part, son état cristallisé semble bien indiquer qu'on a affaire à un corps pur. J'ai, en outre, fait des expériences comparatives en chauffant de l'antimoine et du bismuth dans des tubes placés à côté de tubes à tellure et remplis comme ceux-ci d'hydrogène; non seulement je n'ai jamais obtenu de cristaux, mais surtout je n'ai observé de dépôt métallique d'aucune espèce à la place où se forment toujours les aiguilles de tellure.

La préparation du tellure cristallisé est d'un rendement très faible. J'opérais sur des tubes de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre et de 30^{cm} à 35^{cm} de longueur, chacun d'eux renfermant 4^{gr} à 5^{gr} de tellure. Je les chauffais par groupe de quatre dans un creuset rempli de sable dont la partie inférieure était maintenue pendant quarante-huit heures à une température voisine de 600°. Chaque opération donnait environ $0^{gr},5$ de tellure cristallisé.

La discussion que j'ai faite plus haut montre que les méthodes employées présentent toutes des causes d'erreur nombreuses. J'ai essayé, sur le tellure cristallisé, d'appliquer celles de ces méthodes qui m'ont paru les moins défectueuses, à savoir, la méthode du sulfate et la méthode de réduction de l'acide tellureux. J'ai constamment utilisé le sulfate pour le dosage du tellure : j'avais par suite grand intérêt à savoir s'il était possible d'obtenir avec lui des résultats meilleurs que ceux de Brauner sur ce sujet.

---

[1] *Annales scient. de l'École Normale sup.*, 2e série, t. I, p. 293.

Emploi du sulfate de tellure.

Brauner a fait une dizaine d'expériences avec ce sulfate, il a trouvé des résultats très variables allant de 124 à 130; une opération lui a même donné le nombre 136, il est vrai qu'elle correspond à l'emploi de vases de verre. Il résulte des expériences de Brauner que la préparation du sulfate de tellure dans des vases de verre conduit toujours à un poids atomique trop grand, et ce chimiste explique le fait en disant que, dans de tels vases, il faut chauffer à une température élevée pour amener la disparition de l'acide sulfurique en excès, en sorte qu'un peu de sulfate de tellure se trouve décomposé. On ne voit pas bien comment on peut s'assurer que de l'acide qui distille provient d'acide en excès ou de la décomposition du sulfate, mais le fait en soi n'a pas d'intérêt; il est, en effet, bien certain que l'évaporation de quantités relativement considérables d'acide sulfurique ne peut pas se faire sans inconvénient dans des vases de verre, et je n'ai employé que des vases de platine. Un reproche grave qu'on doit faire à Brauner, c'est d'avoir formé son sulfate en dissolvant l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute ensuite de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, on peut perdre en évaporant à sec un peu de tellure, puisqu'on sait que l'acide chlorhydrique dissout le sulfate en donnant une liqueur jaune dont la couleur annonce bien la formation du chlorure; aussi j'ai toujours effectué la dissolution soit de l'acide tellureux, soit du tellure, dans l'acide sulfurique, sans employer d'acide chlorhydrique.

La dissolution de l'acide tellureux dans l'acide sulfurique peut se faire sans pulvérisation préalable de l'acide fondu, mais elle dure un temps tellement long que j'ai toujours réduit la matière en poudre au moins grossière;

dans ces conditions, la formation du sulfate est très rapide.

Le tellure peut d'ailleurs être traité directement par l'acide sulfurique, puisqu'il s'y dissout, comme on sait, en donnant une magnifique liqueur pourpre qui se décolore facilement par l'addition de quelques gouttes seulement d'acide nitrique, de manière à suivre les progrès de l'attaque. Comme celle-ci se fait avec de l'acide monohydraté, il se forme au fond du creuset un dépôt blanc sur lequel les filets pourpres, formés par l'attaque d'une très petite quantité de tellure resté emprisonné se voient très bien.

Quand ces filets pourpres ont cessé de se produire, on ajoute dans le creuset, et avec précaution, un peu d'eau, ce qui amène une dissolution complète. Si, par hasard, un peu de tellure avait échappé, on l'apercevrait alors.

Qu'il s'agisse de l'attaque de l'acide tellureux ou de celle du tellure, je me suis toujours astreint à obtenir une liqueur parfaitement limpide, signe d'une transformation totale. Enfin j'ai employé la quantité la plus faible possible d'acide sulfurique, de manière à diminuer le temps de l'évaporation de l'acide en excès. J'ai en effet constaté que s'il est nécessaire d'effectuer l'évaporation de grandes quantités d'acide sulfurique, le sulfate de tellure obtenu n'était pas parfaitement blanc, mais souillé par du platine provenant de l'attaque de la capsule : dans une opération où j'avais poussé les choses à l'extrême en attaquant un morceau de tellure fondu par de l'acide en grand excès, le vase perdit 10^{mg}.

La capsule était chauffée non pas directement, mais en la déposant dans une autre plus grande, également en platine, qui, étant seule exposée aux produits de la combustion du gaz, était seule salie. Enfin la capsule en expérience était recouverte par un verre de montre, de manière à s'assurer qu'il n'y avait pas de matière projetée.

Quand la masse eut été amenée presque à sec, elle fut chauffée à une température variant de 300° à 440°. Je me suis à cet effet servi d'un bain d'air, qui était simplement constitué par un grand creuset dans la partie médiane duquel on pouvait déposer la capsule sur un triangle. Le tout était fermé par un couvercle au travers duquel passait le thermomètre dont le réservoir était placé à la hauteur de la capsule. Grâce à l'emploi d'un régulateur, on pouvait maintenir très facilement la température dans les limites que j'ai dites, ce qui est suffisant pour éliminer l'acide en excès, sans amener de décomposition du sulfate, comme le montre la constance du poids de la capsule au bout de quelques heures, bien qu'il me soit arrivé de maintenir l'application de la chaleur douze heures et plus.

Voici une expérience faite avec du tellure distillé :

Acide tellureux.................	1101,5
Sulfate obtenu..................	1377,5
Poids atomique.............	127,66

Le sulfate fut alors dissous et, sur une partie aliquote de la liqueur, l'acide sulfurique fut dosé. Le résultat obtenu rapporté à toute la matière a accusé 275^{mg} d'acide sulfurique au lieu de 276^{mg} obtenus par pesée directe. Nous touchons ici au défaut de la méthode, qui est son manque de sensibilité : si, en effet, on calcule le poids atomique au moyen du nombre 275^{mg}, on trouve

$$Te = 128,2.$$

Pour faire servir le sulfate à la détermination du poids atomique, il est donc nécessaire d'effectuer les pesées avec un soin extrême. Je me suis servi d'une bonne balance avec laquelle je pouvais compter sur le dixième de milligramme.

Il y a en outre avantage à opérer sur un poids un peu notable de tellure.

Voici le résultat de trois expériences :

Poids de tellure cristallisé.	Poids du sulfate obtenu.	Poids atomique.
790,2	1235,0	127,9
414,3	647,5	128,0
1098,3	1717,0	127,8

Réduction de l'acide tellureux par l'oxyde de carbone. — Staudenmaier a effectué la réduction de l'acide tellureux par l'hydrogène en présence de l'argent. J'ai repris ces déterminations; seulement j'ai employé comme réducteur l'oxyde de carbone qui agit comme l'hydrogène, ce que l'on pouvait prévoir en comparant les deux réactions

$$H^2 + O = H^2O \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +58,2$$
$$CO + O = CO^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +68,2$$

L'oxyde de carbone préparé à l'avance était placé dans un réservoir d'où l'on pouvait ensuite le faire sortir par déplacement.

L'acide tellureux était préparé soit en attaquant le tellure cristallisé par l'acide nitrique soit mieux en précipitant le bichlorure de tellure par de l'eau, ce qui donne naissance à de l'acide hydraté qu'on lave un peu, puis qu'on dessèche dans une capsule de porcelaine, pour le fondre ensuite dans une nacelle de platine à l'abri de l'oxygène. On obtient par ce dernier procédé un acide bien blanc qui ne peut renfermer d'acide tellurique que l'on réduit finalement en poudre fine. L'argent était obtenu par le procédé de Levol. Pour faire une expérience, on mélangeait un poids connu d'acide tellureux avec de l'argent en grand excès, puis on plaçait le tout dans une nacelle de porcelaine qui ne devait être remplie qu'à moitié par le mélange; on recouvrait celui-ci avec de l'argent pur. Le tout étant convenablement desséché, on

introduisait la nacelle encore chaude dans un petit vase bouché qui servait à la peser, puis on l'introduisait dans le tube à réduction dans lequel elle reposait par l'intermédiaire d'une lame de platine, afin d'éviter qu'elle se colle au tube quand il se ramollira. Pour éviter que celui-ci, qui était en verre peu fusible, se souffle, on l'enfermait dans une gaine de clinquant, retenue par des colliers en fil de fer, en ayant soin toutefois de ménager une petite fente qui permettait de surveiller l'opération. On commençait par vider l'appareil d'air en y envoyant de l'oxyde de carbone sec et parfaitement exempt d'acide carbonique. Le gaz, à cet effet, passait, au sortir du réservoir qui le contenait, dans un tube à boules renfermant de la potasse, puis dans un tube en U plein de fragments de la même matière; la dessiccation était obtenue au moyen d'un tube à trois boules renfermant de l'acide sulfurique et d'un tube en U contenant de l'anhydride phosphorique supporté par des billes de porcelaine. Un tube témoin était placé à l'entrée du tube à réduction; une de ses branches était remplie de potasse solide et l'autre d'anhydride phosphorique : il ne varia pas de poids pendant toute la durée des expériences.

On allumait alors la grille placée au-dessous du tube à réduction et l'on chauffait graduellement pendant trois heures : il importe en effet de ne pas chauffer trop fort pour ne pas amener la fusion de l'acide tellureux qui s'agglutinerait avec le tellurure formé. Au bout de ce temps, on atteignait le rouge sombre : la réaction était terminée; le tube était resté parfaitement propre : on n'y voyait de dépôt ni de tellure, ni d'acide tellureux. Après refroidissement, on pesait la nacelle et l'on en déduisait la perte d'oxygène.

On évaluait d'ailleurs directement l'oxygène en faisant absorber l'acide carbonique produit par le système habituel des analyses organiques, en sorte qu'on avait une vérification.

On avait, dans deux expériences, pris la précaution de placer à côté de la nacelle en expérience une autre nacelle ne renfermant que de l'argent, et l'on s'assura qu'elle n'avait pas varié de poids.

Voici les résultats de quatre expériences :

Acide tellureux.	Perte de poids.	Acide carbonique.	Poids atomique.
743,2	118,8	543	127,8
1106,7	221,3	559,5	128,0
988,5	197	»	128,24
1312,5	263,0	»	127,75

En résumé, toutes mes déterminations, tant avec le sulfate d'acide tellureux qu'avec l'acide tellureux et l'oxyde de carbone m'ont donné un nombre plus élevé que celui admis jusqu'ici; il convient, je pense, d'attribuer ce résultat au tellure que j'ai employé; dans l'état actuel de nos connaissances, il est le plus pur qu'on sache préparer et il ne semble pas qu'il puisse contenir de matière étrangère, quelle qu'en soit la nature.

Le Tableau ci-dessous résume les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de la question :

Berzélius, 1813	Oxydation	129,2
id. 1835	id.	128,28
Hauer, 1857	KBr, TeBr⁴	127,93
Wills, 1879	Oxydation	126,63 à 129,66
	KBr, TeBr⁴	126,73 à 127,93
Clarke, 1882	»	124,7
Meyer et Seubert, 1883.	»	125,0
Brauner (¹), 1889......	Oxydation	125,0
»	TeBr⁴	127,66
Staudenmaier, 1895.....	$TeO^3, 3H^2O$	127,5
R. Metzner, 1898.......	Sulfate de tellure	127,9
»	Réduction de TeO^2	127,9

(¹) Je dois à mon ami A. Renault la traduction des Mémoires allemands considérables de Brauner, Redgers et Staudenmaier; je le prie d'agréer ici mes sincères remercîments.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

I. Pour le sélénium :

1. J'ai indiqué deux méthodes nouvelles et très avantageuses pour préparer de grandes quantités d'acide sélénique : la première en oxydant l'acide sélénieux par l'acide permanganique, la seconde en électrolysant le séléniate de cuivre.

2. J'ai été ainsi amené à donner la préparation du séléniate de cuivre et à examiner ses propriétés principales.

3. J'ai préparé, parfaitement cristallisés, deux hydrates d'acide sélénique; j'ai étudié leurs propriétés et j'ai mesuré leurs constantes thermiques.

4. A l'aide de ces données, j'ai pu calculer d'une manière très approchée la chaleur de formation, qui est *négative*, de l'anhydride sélénique, à partir de l'acide sélénieux et de l'oxygène, ce qui m'a permis d'expliquer comment on n'obtient que des insuccès quand on essaye de le préparer.

5. J'ai mesuré les chaleurs de formation des séléniates de potassium, de sodium, de baryum, d'argent, de plomb et de cuivre.

6. J'ai préparé un sulfate d'acide sélénieux bien cristallisé et j'ai mesuré sa chaleur de formation.

II. Pour le tellure :

7. J'ai étudié les combinaisons des chlorure, bromure et iodure telluriques avec les hydracides correspondants.

8. J'ai préparé deux oxyfluorures et le fluorure de tellure.

9. A ce propos, j'ai découvert et étudié un hydrate d'acide fluorhydrique.

10. Combinaison du bichlorure de tellure avec le perchlorure de phosphore.

11. L'action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure donne lieu, suivant les circonstances :

1° A une réduction totale de chlorure;

2° A une combinaison ammoniacale;

3° A la formation d'un azoture.

J'ai étudié ce dernier autant que le permet sa nature endothermique et ses propriétés très explosives.

12. J'ai fondé, sur l'emploi du sulfate de tellure, une méthode de dosage de ce corps qui permet d'obtenir des résultats d'une très grande exactitude et qui conduit à le séparer rigoureusement d'avec le sélénium.

13. J'ai préparé des combinaisons doubles du sulfate de tellure avec les sulfates d'ammoniaque et de potasse.

14. J'ai préparé les combinaisons que forment l'acide sélénique et l'acide tellurique avec l'acide tellureux.

15. J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate tellurique et sa chaleur de saturation par la potasse.

16. Enfin j'ai repris la détermination du poids atomique du tellure dont la valeur numérique est si controversée; j'ai discuté les différentes méthodes qui ont été employées antérieurement pour déterminer ce nombre. Mes expériences ont été basées : 1° sur l'emploi du sulfate de tellure, qui, à la condition d'apporter dans sa préparation et dans son emploi des précautions toutes particulières, m'a donné des résultats très concordants; 2° sur la réduction de l'acide tellureux par l'oxyde de carbone en présence de l'argent; les résultats fournis par les deux méthodes sont absolument concordants, et m'ont conduit à proposer le nombre 127,9 comme poids atomique du tellure.

ERRATA.

NOTE DE L'ÉDITEUR.

T. XIV, 7e série, p. 448, le titre MINÉRALOGIE, par M. R. Dongier, doit être complété par : *Variation de la biréfringence du quartz avec la direction de la compression.*

Le Gérant : GAUTHIER-VILLARS.

SUR LE DOSAGE DE L'OXYGÈNE DANS LES MÉLANGES GAZEUX ET SUR L'EMPLOI DES SELS DE PROTOXYDE DE CHROME POUR CET OBJET. — DÉCOMPOSITION DE L'EAU PAR LES SELS CHROMEUX;

PAR M. BERTHELOT.

Pendant le cours de mes expériences relatives à l'action de l'effluve sur les mélanges gazeux et à l'influence chimique de la lumière, j'ai eu l'occasion de doser l'oxygène dans plusieurs centaines de mélanges gazeux, obtenus soit au moyen de l'oxygène pur, soit au moyen de l'air atmosphérique. Une multitude de procédés ont été proposés depuis cent vingt ans pour atteindre ce résultat; mais on n'en emploie plus guère aujourd'hui que quatre : l'un en poids, fondé sur l'absorption de l'oxygène par le cuivre chauffé à la température rouge; les autres, en volume, fondés soit sur l'analyse par détonation, avec le concours de l'hydrogène, soit sur l'absorption de l'oxygène à la température ordinaire, au moyen de réactifs absorbants, tels que le pyrogallate de potasse, ou les sels chromeux.

L'analyse en poids exige un temps considérable et la possession d'un volume gazeux notable; elle n'est pas applicable d'ailleurs, du moins sans complications particulières, aux mélanges gazeux contenant les composés oxygénés de l'azote et divers autres, non plus que les gaz hydrocarbonés : aussi n'est-elle guère usitée.

Les analyses en volume sont, au contraire, rapides, applicables à des volumes très petits, et qui peuvent être abaissées jusqu'à quelques millièmes de centimètre cube. La détonation, effectuée avec le concours de l'hydrogène, donne des résultats très exacts; mais elle se complique en présence des composés oxygénés de l'azote et autres, aussi bien qu'en présence des gaz hydrocarbonés. En raison de

ces circonstances, je l'ai employée plutôt comme contrôle; ou bien encore, en sens inverse, pour déceler et caractériser les moindres traces d'hydrogène dans une réaction.

Restent les réactifs absorbants — fort nombreux en principe, depuis le phosphore, les sulfures alcalins, le bioxyde d'azote, les sels ferreux, etc., — mais qui, dans la technique actuelle, se réduisent à deux : les sels chromeux et le pyrogallate de potasse. J'en ai fait une étude approfondie, dont je vais présenter les résultats.

On sait avec quelle avidité les dissolutions des sels de protoxyde de chrome absorbent l'oxygène. Cette absorption s'accomplit avec un dégagement de chaleur considérable, déterminé par M. Recoura au moyen du chlorure chromeux [1] :

$$2\,CrCl^2 \text{ dissous} + O \text{ gaz} = Cr^2Cl^4O \text{ dissous} \ldots\ldots + 100^{Cal},4$$

Ce nombre surpassant notablement la chaleur de formation de l'eau par ses éléments, soit

$$H^2 + O = H^2O \text{ dégage} \ldots\ldots\ldots\ldots + 69^{Cal},$$

il en résulte que le chlorure chromeux doit tendre à décomposer l'eau avec développement d'hydrogène.

Cependant, comme dans beaucoup de cas analogues, cette réaction est possible, mais non nécessaire. En fait, elle n'a pas lieu à la température ordinaire. Quand on opère avec une dissolution de chlorure chromeux parfaitement pur et *exempt de toute trace d'acide libre,* l'eau ne se décompose pas et ne produit pas d'hydrogène sensible.

Je m'en suis assuré avec une dissolution de chlorure chromeux, conservée dans un vase hermétiquement clos

---

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.,* 6e série, t. X, p. 18; 1881. *Voir* ma THERMOCHIMIE, *Données et lois numériques,* t. II, p. 274.

pendant onze années. Cette dissolution absorbait d'ailleurs à la fin de l'expérience cinq fois son volume d'oxygène, précisément comme le jour de sa préparation.

La présence de la moindre trace d'acide chlorhydrique libre donne lieu à une petite quantité d'hydrogène, comme je l'ai vérifié; j'y vais revenir.

La décomposition de l'eau par le chlorure chromeux pur aurait lieu au contraire à une température supérieure à 250°, d'après M. Recoura : résultat prévu par la théorie et conforme aux observations relatives à la nécessité d'un certain travail préliminaire pour la détermination des réactions.

C'est en raison de ces propriétés que divers savants utilisent aujourd'hui le chlorure chromeux : soit pour doser l'oxygène dans l'analyse d'un mélange gazeux, soit pour en absorber les dernières traces, dans la préparation d'un gaz que l'on désire obtenir rigoureusement exempt d'oxygène.

Les observations que je vais présenter montrent que la décomposition de l'eau par le chlorure chromeux peut, cependant, être effectuée dès la température ordinaire, sous l'influence d'une énergie auxiliaire et additionnelle, et que l'on doit redouter, dans les expériences faites sur les gaz, l'introduction de l'hydrogène qui peut en résulter.

Il suffit, en effet, d'ajouter à une dissolution de chlorure chromeux de l'acide chlorhydrique pour déterminer, même à froid, la décomposition de l'eau et un dégagement d'hydrogène. Ce dégagement ne s'opère pas immédiatement, si ce n'est en faible proportion. Cependant, on ne tarde pas à voir apparaître des bulles d'hydrogène, qui se succèdent ensuite très lentement. Une solution de chlorure chromeux, dont un volume était susceptible d'absorber $4^{vol},8$ d'oxygène et, par conséquent, de dégager, — toujours pour 1 volume de liqueur, $9^{vol},6$ d'hydrogène, — a produit ainsi, dans un essai, au bout de quarante-huit heures et en

été, presque son volume d'hydrogène, après avoir été additionnée de son volume d'acide chlorhydrique fumant. Au bout de sept semaines (3 juillet-23 août 1898), le volume de l'hydrogène dégagé avait plus que doublé, et il continuait à se dégager des bulles gazeuses, visibles surtout au contact du liquide et du mercure, sur lequel on opérait. Avec un acide quatre fois plus étendu, le dégagement d'hydrogène était bien plus lent; car, dans le même temps, il n'était guère que le quart du précédent.

De là résultent certaines actions hydrogénantes, telles que la transformation que j'ai observée de l'acétylène en éthylène. J'ai cherché si elles s'exerçaient parcellement sur le gaz carbonique et sur le gaz oxyde de carbone. Mais j'ai trouvé que ces deux gaz n'ont pas été altérés au contact de la solution de chlorure chromeux, à froid, vers 20°, dans l'espace de deux mois.

J'ai observé également le dégagement de l'hydrogène, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique étendu à une bouillie d'acétate chromeux et d'eau. La formation du gaz se poursuit et augmente sans cesse pendant plusieurs mois. Cependant, au bout de deux mois (mai et juin 1898), la liqueur dérivée de l'acétate chromeux renfermait encore les deux cinquièmes du chlorure chromeux primitif inaltéré. Or, d'après l'analyse, le volume de l'hydrogène dégagé, vérifié d'autre part, répondait aux trois cinquièmes du volume théorique indiqué par la composition initiale. La liqueur ainsi obtenue laisse continuellement dégager de fines bulles d'hydrogène, sous l'influence de l'agitation ou du changement de pression.

On peut, ce semble, rendre compte de la lenteur de cette réaction, en se reportant aux intéressantes observations de M. Recoura sur les deux chlorures chromiques isomères qu'il a découverts : l'un d'eux donnant naissance à une liqueur verte, l'autre à une liqueur violette, et la liqueur verte se changeant sous l'influence du temps en liqueur

violette, avec dégagement de $+18^{Cal},8$ ([1]). Il en résulte que la combinaison du chlore gazeux, Cl^2, avec le chlorure chromeux dissous

$$2\,CrCl^2 \text{ dissous} + Cl^2 \text{ gaz} = Cr^2Cl^6 \text{ dissous}$$

dégage des quantités de chaleur inégales, suivant qu'elle donne naissance à la liqueur verte ($+94^{Cal},6$), ou à la liqueur violette ($+113^{Cal},4$).

Or le premier chiffre est inférieur à la chaleur dégagée par l'oxygène formant un oxychlorure, Cr^2Cl^4O, avec le chlorure chromeux dissous ($+100^{Cal},4$). On conçoit dès lors que l'oxychlorure ne soit pas transformé par l'acide chlorhydrique dans le chlorure chromique des liqueurs vertes, ce qui absorberait $-5^{Cal},8$. Mais le changement devient possible à la longue, par suite de la formation lente des liqueurs violettes, ce qui dégage au contraire $+13^{Cal},0$.

De même, on conçoit que l'addition de l'acide chlorhydrique étendu à une solution de chlorure chromeux n'augmente pas immédiatement son aptitude propre à décomposer l'eau, puisqu'elle n'ajoute au premier moment aucune énergie supplémentaire; cet acide n'étant pas apte à transformer de suite l'oxychlorure en sesquichlorure (liqueur verte). Mais le même acide agira autrement sous l'influence du temps, car il tend alors à former la dissolution violette de sesquichlorure, avec un dégagement complémentaire de $+13^{Cal}$: énergie auxiliaire qui intervient alors pour déterminer la décomposition lente de l'eau.

Des phénomènes analogues interviennent dans la conservation des dissolutions du chlorure chromeux, préparé en faisant agir le zinc sur l'alun de chrome dissous, avec addition d'un excès d'acide chlorhydrique. Le chlorure chromeux, ainsi préparé, en présence d'un excès d'acide,

---

([1]) THERMOCHIMIE, *Données et lois numériques*, t. II, p. 280.

ne subsiste pas définitivement; mais il se détruit peu à peu, avec un dégagement lent d'hydrogène.

Faisons maintenant l'application de ces résultats à l'analyse et à la purification des gaz.

Le chlorure chromeux pur, absolument exempt d'acide libre, semble pouvoir être employé à cet effet. Mais c'est un corps dont la préparation est très difficile à ce degré de pureté. Il y a lieu d'ailleurs de réserver ses actions propres, telles que celles que j'ai constatées sur l'acétylène (1) et autres carbures.

Si on le remplace par une liqueur acide, préparée soit en réduisant l'alun de chrome par le zinc et l'acide chlorhydrique, soit en dissolvant dans ce dernier acide l'acétate chromeux, une semblable liqueur se décomposera peu à peu, en dégageant de l'hydrogène et en demeurant saturée par ce même gaz. Elle l'introduira dès lors, en petite dose, dans les gaz qui pourront être agités avec elle, pour les débarrasser d'oxygène. On voit par là qu'une semblable liqueur pourra suffire à la rigueur dans des essais expéditifs; mais elle ne saurait être employée avec sécurité, ni dans les analyses eudiométriques très précises, ni dans la purification absolue des gaz, autres que l'hydrogène.

SUR L'ABSORPTION DE L'OXYGÈNE PAR LE PYROGALLATE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

L'oxygène libre est absorbé à la température ordinaire par un grand nombre de composés hydrocarbonés; mais

(1) *Ann. de Ch. et de Phys.*, 4e série, t. IX, p. 401; 1866.

cette absorption ne peut être employée pour le dosage de cet élément que si elle est effectuée dans un temps très court, par une matière qui ne dégage simultanément aucun autre gaz, l'azote ou le protoxyde d'azote par exemple, et qui n'en absorbe non plus aucun autre, tel que l'acide carbonique.

Les matières gazeuses ne conviennent guère, parce qu'elles exigent d'être mesurées pour leur propre compte et qu'elles sont susceptibles de fournir des produits gazeux. Quant aux matières solides, leur porosité et leur tension de vapeur propre, dans certains cas, en excluent également l'emploi, tant en raison de l'air qu'elles peuvent contenir à l'avance que des gaz qu'elles peuvent retenir après action.

Les liquides ne conviennent pas non plus, s'ils possèdent une tension de vapeur sensible; à moins qu'on ne puisse les absorber ensuite, ce qui exige une opération de plus. Il est nécessaire d'ailleurs d'en éliminer l'excès à la fin. En outre, les liquides offrent cet inconvénient de laisser échapper l'azote qu'ils tiennent toujours dissous, au moment même où on les agite avec le gaz qu'il s'agit de priver d'oxygène; cette circonstance oblige à n'employer que des liquides absorbant un grand nombre de fois leur volume d'oxygène, afin de réduire au volume le plus petit possible le dissolvant et par suite le volume de l'azote susceptible d'être dégagé par lui dans l'atmosphère superposée, en vertu des lois de la diffusion.

En raison de ces conditions multiples, le seul liquide qui soit demeuré en usage pour absorber l'oxygène libre est la dissolution aqueuse concentrée du pyrogallate de potasse.

On sait, en effet, que Liebig a proposé de doser l'oxygène dans les mélanges gazeux en l'absorbant au moyen du pyrogallate de potasse. Ce procédé très commode et expéditif est encore employé, quoique moins exact que

l'analyse par détonation, parce qu'il est à la fois plus prompt et susceptible d'être appliqué directement, même à des mélanges qui renferment d'autres gaz comburants ou combustibles. Son principal défaut consiste dans la formation simultanée d'une petite quantité d'oxyde de carbone [1], d'abord méconnue. D'après les observations des auteurs, elle s'élève dans certaines conditions jusqu'à 3 et 4 centièmes du volume de l'oxygène absorbé, pour tomber dans d'autres à 1 centième et même à 0,6; sans que les conditions qui président à ces variations soient définies jusqu'à présent.

Ayant eu occasion de doser l'oxygène dans divers mélanges gazeux, j'ai repris l'étude de cette réaction; j'ai déterminé les rapports exacts entre les proportions d'acide pyrogallique et de potasse employés et la proportion d'oxygène absorbé — ce qui n'avait pas été fait — et j'ai reconnu dans quelles conditions il convient d'opérer pour réduire la dose d'oxyde de carbone produite au minimum, au millième par exemple du volume de l'oxygène absorbé.

Mes expériences sur le pyrogallate de potasse ont consisté à opérer avec des dissolutions, tantôt presque saturées, tantôt diluées, de pyrogallol et de potasse, voire même avec la potasse solide, et à employer ces deux composés dans des rapports équivalents exacts, et variés depuis $\frac{1}{2}$ équivalent de potasse pour une molécule de pyrogallol jusqu'à 3 équivalents et au delà, à la température ordinaire, et à une température supérieure.

J'ai déterminé les doses limites d'oxygène absorbées dans ces diverses conditions, les doses d'oxyde de carbone formées, la vitesse d'absorption de l'oxygène, et la proportion d'oxyde de carbone produite, non seulement dans les réactions arrivées à leur limite, mais encore dès leur début et dans le cours de leur accomplissement.

---

(1) CALVERT, *Comptes rendus*, t. LVII, p. 873; CLOEZ, p. 875; BOUSSINGAULT, p. 885; 1863.

Ces diverses données seront précisées dans la première Partie du présent Mémoire.

Dans une seconde Partie, j'étudierai la même réaction en présence de divers alcalis autres que la potasse, tels que la soude, la baryte, l'ammoniaque.

Enfin, la troisième Partie du Mémoire sera consacrée à l'étude de la nature et de la proportion des produits formés par l'oxydation de l'acide pyrogallique, sous l'influence des alcalis; je fournirai ainsi l'équation exacte et pondérale de la transformation.

I.

ABSORPTION DE L'OXYGÈNE PAR LE PYROGALLATE DE POTASSE.

J'ai examiné l'influence de l'addition progressive d'oxygène, celle de la température, celle de la dilution, celle des doses relatives de potasse.

(1). *Potasse employée en excès. Oxygène ajouté en une seule fois.* — J'ai dissous 126^{gr}, c'est-à-dire une molécule de pyrogallol pur, $C^6H^6O^3$, blanc et bien cristallisé, dans un volume d'eau tel que la liqueur occupât 400^{cc} vers la température de $15°$. 5^{cc} de cette liqueur contenaient $1^{gr},575$ de pyrogallol

Cette liqueur a été employée dans une première série d'essais.

On en a introduit 5^{cc}, très exactement, dans une éprouvette de 200^{cc}, sur la cuve à mercure, à la température de $12°$, le 12 mars 1898.

D'autre part, j'ai préparé une solution très concentrée de potasse pure, renfermant dans un litre 504^{gr} de cette base, $KOH = 56^{gr},1$, d'après le titrage. 5^{cc} de cette liqueur exactement ont été introduits dans l'éprouvette qui contenait déjà le pyrogallol. Les rapports moléculaires étaient ainsi très sensiblement ceux de $1C^6H^6O^3 : 3,6KOH$.

Cela fait, on a introduit dans l'éprouvette 500cc d'oxygène pur, en agitant continuellement pendant l'absorption. Celle-ci s'effectue tout d'abord très rapidement et avec un dégagement de chaleur considérable. 404cc ont été absorbés dans un temps fort court. L'action se ralentissant ensuite, on a conservé les produits en présence de l'oxygène pendant une semaine, en agitant de temps en temps, afin de laisser l'action se terminer, ou, plus exactement, se ralentir, jusqu'à devenir insensible.

Cela fait, on mesure le résidu ; on en sépare une fraction déterminée, par des artifices convenables ; on y dose l'oxygène restant avec une dissolution de chlorure chromeux. On sépare le nouveau résidu, après l'avoir mesuré, puis on y dose l'oxyde de carbone, à l'aide du chlorure cuivreux acide, employé à deux reprises successives. Il reste une petite quantité d'azote, préexistant dans l'oxygène mis en œuvre. On a vérifié, par détonation, que ce résidu ne contenait ni hydrogène, ni gaz combustible (à l'exception d'une trace d'oxyde de carbone non absorbé).

Le volume de l'oxygène absorbé a été trouvé égal en définitive à 462gr ; ce qui fait, toutes corrections exécutées : 0gr,620 ; soit 49gr,5 pour 1 molécule $C^6H^6O^3$, c'est-à-dire 3 atomes d'oxygène (48gr) sensiblement.

On voit, par ces résultats, qu'il s'agit d'une transformation définie, dont les produits d'ailleurs ont été mal connus jusqu'ici. Je les examinerai plus loin.

D'après ces données, la solution de pyrogallol initiale a absorbé 92 fois son volume d'oxygène ; cette absorption s'étant accomplie très rapidement sur les huit neuvièmes de cet oxygène. Rapportée au volume total du mélange de potasse et de pyrogallol, l'absorption de l'oxygène est de 46 volumes.

Le volume de l'oxyde de carbone obtenu dans cette expérience a été trouvé égal à 6cc,1 ; soit 1,32 centième

ou $\frac{1}{75}$ du volume de l'oxygène absorbé; c'est-à-dire, en atomes : $\frac{CO}{75}$ pour O^2.

(2). *Influence d'une addition progressive d'oxygène.* — Même expérience, mêmes proportions. L'absorption de 402^cc a eu lieu en quelques heures. Après dix jours seulement, le nouvel oxygène a été ajouté par fractions successives de 45^cc. A la fin, 452^cc d'oxygène ont été absorbés; CO formé = 6^cc,25. Soit, tout calcul fait, pour une molécule $C^6H^6O^3$: O absorbé = 48^gr,5.

L'action, opérée d'un seul coup ou par fractions successives, a donc donné les mêmes résultats.

(3). *Influence de la température.* — On pèse dans des ampoules les mêmes solutions, suivant les rapports exacts $C^6H^6O^3$: 3KOH; on dépose les ampoules scellées, très minces, dans un ballon de 142^cc, dont on effile le col en entonnoir. On le remplit d'oxygène pur par déplacement, à une température et à une pression données. On ferme le ballon à la lampe et on le dispose dans un bain-marie maintenu à 62°. Cela fait, on brise les pointes des ampoules par des tournoiements et secousses convenables. Au bout de deux minutes de réaction, on enlève le ballon, on le refroidit rapidement sous un filet d'eau, on l'ouvre sur le mercure et l'on analyse les gaz.

On a trouvé ainsi, en faisant le calcul pour une molécule $C^6H^6O^3$: oxygène absorbé = 46^gr.

L'oxyde de carbone dégagé s'élevait à 1,3 centième du volume de l'oxygène absorbé.

D'après ces données, la réaction à 62° est sensiblement la même qu'à la température ordinaire. Ce qui montre qu'elle n'est pas modifiée, quant à sa limite du moins, par l'élévation de température qui l'accompagne à la température ordinaire.

Dans les conditions des analyses, cette élévation de

température joue cependant un rôle important; car elle accélère l'absorption de l'oxygène.

(4). *Vitesse de la réaction.* — Mêmes proportions relatives; mais potasse plus ou moins diluée. Vases et autres conditions pareilles.

1^{cc} $C^6H^6O^3$ (même liqueur concentrée) : 3KOH. Oxygène ajouté d'un seul coup en excès.

KOH (9 équiv. = 1^{lit}).		(1 équiv. = 1^{lit}).	
Volume absorbé.			
Après deux minutes..........	51^{cc}	Après deux minutes...	47^{cc} absorb.
Troisième-quatrième minutes.	28	Troisième minute.....	18
Cinquième minute...........	4	Quatrième minute....	9
Sixième minute.............	1	Cinquième minute....	5
Les quatre minutes suivantes.	2	Les huit minutes suiv.	4
Les vingt minutes suivantes..	0,5	Les huit minutes suiv.	1
Seize heures...............	2,5	Vingt-quatre heures..	2
	89,0		86
CO.......................	1,3	CO...............	1,3
	90,3		87,3

La dilution inégale de l'alcali, suivant le rapport de 1 : 9, sans changement dans les proportions relatives entre cet alcali et le pyrogallol, n'a modifié sensiblement ni la limite, ni la vitesse relative de la réaction.

Tout calcul fait, on trouve, pour l'oxygène absorbé par une molécule $C^6H^6O^3$: O = 48^{cc},5 et 47^{gr},3.

Dans les deux cas, CO formait 1,5 centième du volume de l'oxygène absorbé.

Il est digne d'intérêt que la différence de concentration de la potasse ait eu si peu d'influence sur la vitesse de l'absorption.

En tout cas, les nombres précédents donnent une idée de la marche générale de l'oxydation et de sa vitesse; mais les conditions d'agitation, de mélange, de tempéra-

ture, de refroidissement, etc., sont trop peu uniformes pour que l'on puisse essayer d'en déduire une loi régulière.

On voit cependant qu'au bout de deux minutes la dose d'oxygène absorbée s'élevait déjà à plus de moitié de la dose totale; au bout de trois minutes, aux deux tiers, etc.

L'influence de la dilution s'est manifestée d'une façon plus marquée dans l'expérience suivante.

(5). *Influence de la dilution.* — Mêmes rapports moléculaires que dans la seconde colonne ci-dessus.

$C^6H^6O^3$ liqueur quatre fois aussi étendue...	1 molécule
KOH quatre fois aussi étendue............	3 équivalents

On ajoute l'oxygène par fractions successives de 40^{cc}. L'action est plus lente.

Au bout de vingt-quatre heures, on a trouvé

Pour une molécule $C^6H^6O^3$:

O absorbé....	50^{gr} (c'est-à-dire à peu près la même dose).
CO dégagé....	2,0 centièmes du volume de l'oxygène absorbé.

(6). Potasse employée en doses variables. — *Proportions relatives de pyrogallol et de potasse.* — On a signalé plus haut les résultats obtenus pour les rapports $C^6H^6O^3 : 3KOH$.

Il a paru intéressant de diminuer la dose de potasse. En l'abaissant jusqu'à un équivalent, on a trouvé des chiffres très différents et dont la diversité paraît dépendre de l'intensité de l'attaque initiale et de la séparation d'un composé alcalin sous forme de précipité.

Voici d'abord une expérience exécutée, en mars 1898, avec un seul équivalent de KOH :

$C^6H^6O^3$ (liqueur concentrée définie plus haut) + KOH
(1 équivalent = 1^{lit}).

La liqueur ne donne lieu à la formation d'aucun précipité, au moment du mélange.

Au bout de trois heures : O absorbé $= 344^{cc}$; c'est-à-dire, tout calcul fait, pour $C^6H^6O^3 : O = 46^{gr},8$. CO produit $= 5^{cc},7$, c'est-à-dire 1,66 centième du volume de l'oxygène absorbé.

On voit que la réaction a été sensiblement la même soit avec 3KOH, soit avec 1KOH : ce qui est très remarquable.

Cependant dans une expérience analogue, exécutée en mai 1898, avec de la potasse plus concentrée à la vérité, il s'est séparé dès le début un précipité cristallin et l'absorption de l'oxygène s'est arrêtée fort loin de la limite précédente. La formation initiale du précipité ayant pour effet de soustraire une portion de la matière à l'action de l'oxygène, je n'ai pas cru utile de revenir sur cet essai, dont il est difficile de préciser les conditions rigoureuses. Mais je le signale pour plus de scrupule. Les résultats se rapprochaient d'ailleurs de ceux du suivant.

(7) $C^6H^6O^3$ (liqueur concentrée) $+ \frac{1}{2}$KOH (1 équiv. $= 1^{lit}$).

Dès les débuts de la réaction, il se produit un composé cristallisé, peu soluble.

Au bout de deux jours et demi, on trouve :

$$O \text{ absorbé} = 175^{cc};$$

soit, tous calculs faits, pour $C^6H^6O^3$, $O = 23^{gr},8$. C'est la moitié de l'absorption réalisée avec 1 KOH. Les choses se passent ici comme si la moitié seulement du pyrogallol était entrée en réaction; mais la réaction de l'oxygène sur la portion précipitée au début ne s'opère pas dans des conditions bien définies.

CO produit simultanément $= 6^{cc},4$, c'est-à-dire 3,66 centièmes du volume de l'oxygène absorbé.

Ainsi la proportion relative de l'oxyde de carbone a augmenté quand l'alcali était insuffisant.

Une autre expérience semblable a fourni 184cc d'oxygène absorbé, c'est-à-dire O = 24gr,5.

(8) *Production de l'oxyde de carbone aux diverses périodes de l'oxydation.* — J'ai cru utile et intéressant d'étudier de plus près cette production.

$C^6H^6O^3$(126gr = 400cc)......	10cc,2; soit 1 molécule,
KOH(504gr,9 = 1lit)........	10,3; soit 3,75 équivalents.

Ce mélange est susceptible d'absorber 900cc d'oxygène environ :

1° On y ajoute d'abord 102cc d'oxygène. Au bout de trois minutes, l'absorption étant presque totale, on sépare le résidu, soit 0cc,3. Ce résidu contient

CO.................................. 0cc,1

le surplus 0cc,2 étant de l'azote; c'est-à-dire que le rapport de l'oxygène absorbé d'abord à l'oxyde de carbone produit est égal à un millième seulement.

2° On ajoute à la liqueur 103cc d'oxygène. Après quelques secondes :

On sépare le résidu gazeux, soit	0cc,15,
Il renferme : CO..................	0cc,10,

le surplus 0cc,5 étant de l'azote.

Même conclusion. Ajoutons d'ailleurs que l'oxygène total, absorbé jusque-là, n'atteignait pas le quart de la dose totale absorbable par le mélange.

3° On ajoute alors à la liqueur 301cc d'oxygène pur; ce qui porte l'oxygène absorbé à une dose un peu supérieure à la moitié de la dose totale absorbable.

Le résidu est formé cette fois à peu près en totalité d'oxyde de carbone, ainsi que je l'ai vérifié spécialement; l'azote dissous dans la liqueur initiale ayant été dégagé dans les deux premiers traitements. Ce résidu d'oxyde de

carbone s'élevait à $5^{cc},3$; soit 1,77 centième du volume de l'oxygène absorbé pendant la troisième période.

4° On ajoute un excès d'oxygène à la liqueur, de façon à compléter la réaction. Le résidu, après séparation de l'excès d'oxygène par le chlorure chromeux, a donné une dose d'oxyde de carbone représentant 1,70 du volume de l'oxygène absorbé pendant la quatrième période.

Le rapport moyen des quatre déterminations, entre l'oxygène absorbé et l'oxyde de carbone produit, est 1,35 centième; c'est-à-dire le même sensiblement que dans les absorptions effectuées d'un seul coup.

Il résulte de ces expériences que, pour ne donner naissance qu'à des quantités négligeables d'oxyde de carbone, l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate de potasse doit être effectuée en présence d'un excès notable de potasse et avec une dose de pyrogallol capable d'absorber, pour être saturée, quatre à cinq fois autant d'oxygène que le mélange mis en expérience en renferme.

On réalise ces conditions avec une solution très concentrée, capable d'absorber par exemple quatre-vingt-dix fois son volume d'oxygène, employée sous un volume supérieur au vingtième du volume gazeux analysé. Après l'avoir introduite dans les tubes destinés à l'analyse, on y ajoute soit de la potasse en solution aqueuse saturée; soit, et mieux, de petites pastilles de potasse solide, en proportion convenable, lesquelles se dissolvent rapidement dans la liqueur et déterminent, en quelques minutes, l'absorption complète de l'oxygène.

Pour éviter que ces pastilles n'introduisent quelque trace d'air adhérent, on les trempe rapidement dans l'eau pure avant de les introduire au sein de l'éprouvette qui contient le mélange gazeux. Cette opération chasse toute bulle gazeuse, en mouillant la surface de la potasse.

Ces expériences donnent lieu à une autre observation, qui n'est pas sans intérêt pour la connaissance même de

la réaction chimique, accomplie par le fait de la fixation de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse. En effet, il résulte des faits observés que la réaction est la même pour des dilutions extrêmement différentes et qu'elle donne lieu à une même absorption d'oxygène, soit à 10°, soit à 62°; c'est-à-dire qu'elle demeure la même entre des limites de température très étendues.

Elle est également la même depuis 3 équivalents de potasse, et plus, jusqu'à 1 équivalent (pourvu qu'il ne se forme pas de précipité dans les premiers moments); tandis qu'au-dessous d'un équivalent, elle est proportionnelle au poids de la potasse.

Enfin, quand l'action atteint sa limite, elle produit une fixation de 3 atomes d'oxygène; ce qui répond à la formule $C^6H^5KO^6$, ou plus simplement, en faisant abstraction du potassium : $C^6H^6O^6$. Ces rapports représentent, soit la formule du composé résultant, soit celle des produits de sa décomposition, telle que serait celle d'un oxyquinon, $C^6H^4O^5$, formé avec séparation de H^2O, ou toute autre analogue.

Cette question sera approfondie dans la troisième Partie du présent Mémoire.

II.

OXYDATION DU PYROGALLOL EN PRÉSENCE DE DIVERS ALCALIS.

La proportion d'oxygène absorbé par le pyrogallol varie considérablement, suivant la nature des alcalis mis en présence : potasse, soude, baryte, ammoniaque.

I. — *Potasse.*

Je rappellerai que, la potasse étant employée dans la proportion de 1 équivalent ou plus pour une molécule de

de pyrogallol, la dose d'oxygène absorbée s'élève à 3 atomes, ainsi que je l'ai exposé en détail; cette absorption se faisant surtout régulièrement en présence de 3 équivalents de potasse

$$C^6H^6O^3 + 3KOH \quad \text{absorbe } O^3.$$

II. — *Soude.*

La réaction est la même avec la soude, ainsi qu'on pouvait s'y attendre. En opérant avec des liqueurs concentrées telles que

$$126^{gr}\,C^6H^6O^6 = 400^{cc},$$
$$200^{gr}\,NaOH = 1^{lit},$$

suivant les rapports $C^6H^6O^3 + 3NaOH$, j'ai trouvé

Pour 126gr de pyrogallol... { 48gr,6 d'oxygène absorbé, c'est-à-dire O^3.

Chaque centimètre cube de la solution de pyrogallol initiale (1 molécule $= 400^{cc}$) absorbait sensiblement 90^{vol} d'oxygène à la température ordinaire, en présence de la soude, précisément comme en présence de la potasse; toujours aux environs de 15°. Les neuf dixièmes de cette absorption ont lieu très rapidement.

On a obtenu en même temps un volume d'oxyde de carbone égal aux 2,2 centièmes du volume de l'oxygène absorbé.

La liqueur additionnée ensuite d'acide sulfurique étendu en proportion à peu près équivalente à l'alcali, soit $1\frac{1}{2}SO^4H^2$, plus un léger excès, dégage immédiatement à froid de l'acide carbonique.

Mais j'ai observé que cette dernière réaction ne devenait complète qu'en portant la liqueur à l'ébullition; l'acide carbonique paraissant engagé, en partie au moins, dans une combinaison peu stable, de l'ordre des éthylcarbonates, ou de l'acide orsellique. Le volume total du gaz car-

bonique ainsi obtenu surpasse un peu une molécule, CO^2, par molécule de pyrogallol initial.

Les dissolutions de pyrogallate de potasse saturées d'oxygène se comportent de même, lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu et dégagent sensiblement la même quantité d'acide carbonique : j'y reviendrai tout à l'heure.

J'ajouterai dès à présent qu'il ne se forme aucun acide volatil, à dose notable, dans ces conditions, à l'exception de traces presque insensibles d'acide formique. Il n'y a pas notamment d'acide acétique.

III. — *Baryte.*

La baryte se comporte tout autrement que la potasse et que la soude. J'ai opéré d'abord avec des dissolutions de baryte presque saturées, à la température ordinaire

$$(1 \text{ molécule } BaO, H^2O = 12^{\text{lit}}),$$

employées dans les rapports moléculaires que voici :

$$C^6H^6O^3 + \tfrac{3}{2}(BaO, H^2O).$$

L'oxygène étant ajouté d'un seul coup à 11°, la liqueur a absorbé, en une heure, 11^{gr} d'oxygène ; après vingt-quatre heures, $14^{gr},9$, et l'action s'est arrêtée là, même après plusieurs jours.

En même temps, il s'est produit un abondant précipité.

L'oxygène absorbé était voisin de 1 atome seulement ; au lieu de 3 atomes absorbés avec la potassse et la soude.

Deux autres expériences ont été faites, selon les rapports moléculaires suivants :

$$C^6H^6O^3 : \frac{1,33}{2}(BaO, H^2O).$$

L'oxygène étant ajouté d'un seul coup, cette liqueur l'a ab-

sorbé lentement, en se colorant d'une teinte noir violacé.

Après deux heures et demie : 26gr d'oxygène étaient absorbés.

Après cinq jours : 30gr, 9.

Dans un autre essai, on a trouvé seulement 28gr, 9. En même temps il s'était formé un précipité noirâtre considérable.

Ces deux essais donnent une valeur un peu plus faible que celle qui répondrait à une dose de 2 atomes d'oxygène, absorbés par 1 molécule de pyrogallol en présence de la baryte. En outre, circonstance singulière, l'absorption s'est trouvée moitié plus faible en présence d'un excès de baryte : circonstance attribuable, sans doute, à la solubilité moindre du produit oxydé, qui se précipite tout d'abord en présence d'un excès de baryte, et qui sous cette forme cesse d'absorber rapidement l'oxygène. C'est cette anomalie qui m'a engagé à répéter deux fois l'expérience.

Quant à l'oxyde de carbone, formé en présence de 0,665 (BaO, H^2O), l'action de l'oxygène étant épuisée, son volume constituait seulement les 6 millièmes du volume de l'oxygène absorbé.

En présence de $\frac{3}{2}$(BaO, H^2O), on a observé 4 millièmes.

Ces nombres représentent le tiers environ des rapports observés avec la potasse, dans les mêmes conditions.

Ajoutons que le produit de la réaction opérée en présence de 0,665(BaO, H^2O) a été filtré, de façon à séparer le liquide du précipité. Le liquide, agité ensuite avec de l'éther, ne lui a rien cédé ; ce qui prouve qu'il ne contenait ni pyrogallol libre, ni principe analogue à la purpurogalline. Le précipité resté sur le filtre, traité ensuite successivement par l'alcool absolu, puis par l'éther, a donné le même résultat négatif.

Les mêmes épreuves, accomplies sur les produits obtenus en présence de $\frac{3}{2}$(BaO, H^2O), ont aussi abouti à un résultat négatif.

IV. — *Ammoniaque.*

L'action de l'ammoniaque offre un intérêt particulier, car elle se distingue également de celle de la potasse et de celle de la baryte. On a opéré suivant les rapports que voici :

$$C^6H^6O^3(1 \text{ molécule} = 400^{cc}) + 3AzH^3(1 \text{ molécule} = 200^{cc}).$$

L'absorption de l'oxygène est tout d'abord prompte et considérable. Elle se poursuit de plus en plus lentement.

Au bout de seize jours, l'action paraissant arrivée à son terme, on a analysé les produits. 1^{vol} de la solution pyrogallique avait absorbé 124^{vol} d'oxygène, vers 15° ; chiffre *supérieur d'un tiers* au volume absorbé par la même liqueur pyrogallique, en présence de la potasse ou de la soude.

Tout calcul fait, on trouve, par molécule, $C^6H^6O^3$, $66^{gr},4$ d'oxygène absorbés ; c'est-à-dire sensiblement 4 atomes, au lieu de 3 absorbés en présence de la potasse ou de la soude.

J'avais pensé que cet excès résultait d'une oxydation spéciale de l'ammoniaque, transformée en azotate. Mais la liqueur, chauffée avec un sel ferreux acide, dans les conditions connues du dosage des azotates, n'a pas dégagé de bioxyde d'azote : circonstance qui n'exclut pas, d'ailleurs, la formation possible de quelque composé azoïque, de l'ordre de l'azobenzol ou de l'azoxybenzol.

J'ai constaté ce résultat négatif en traitant une portion de la liqueur initiale par la baryte. A cet effet, j'ai fait bouillir pour chasser l'ammoniaque et filtré : la liqueur obtenue était à peine colorée. On l'a traitée à froid par l'acide carbonique, pour précipiter l'excès de baryte ; on a évaporé au bain-marie ; et l'on a filtré à plusieurs reprises, de façon à éliminer tout le carbonate de baryte. Finalement

il n'est resté qu'une petite quantité de sel soluble, renfermant à peine quelques traces d'azotates. J'ajouterai que celles-ci préexistaient sans doute dans la baryte primitive, laquelle en est bien rarement exempte. En tout cas elles seraient négligeables.

Complétons ces indications, en signalant la formation de l'acide carbonique dans la liqueur obtenue par l'oxydation du pyrogallol en présence de l'ammoniaque, aussi bien que dans l'oxydation du pyrogallate de potasse. En effet, la liqueur ammoniacale oxydée, traitée ensuite à froid par l'acide sulfurique étendu en excès, donne lieu à un abondant précipité et à une formation d'acide carbonique. Le poids total de ce même composé formé dans la réaction a été trouvé égal à 31^{gr},2; soit 0,71 CO^2 pour $C^6H^6O^3$. Ce chiffre est d'ailleurs inférieur de moitié environ à celui du poids de l'acide carbonique développé après l'action de l'oxygène sur le pyrogallol en présence de la potasse, ainsi qu'il va être dit.

Quant à l'oxyde de carbone formé pendant l'absorption de l'oxygène en présence de l'ammoniaque, son volume, d'après mes mesures, constituait les 6 millièmes environ de celui de l'oxygène absorbé : valeur voisine de la moitié du chiffre observé avec la potasse, dans les mêmes conditions.

III.

PRODUITS DE LA TRANSFORMATION DU PYROGALLOL, OXYDÉ EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE POTASSE.

Quelle est la nature des produits formés dans l'oxydation du pyrogallol par l'oxygène libre, sous l'influence des alcalis employés en excès? C'est ce que je vais examiner maintenant.

Cette oxydation donne lieu à des produits successifs, qui semblent résulter de la décomposition d'un premier composé $C^6H^5KO^6$, ainsi que je l'ai indiqué plus haut (p. 305).

J'examinerai séparément les produits initiaux d'une oxydation complète et les produits de l'oxydation finale, en commençant par les premiers, dont l'étude jette quelque lumière sur les autres.

En effet, les produits initiaux de l'oxydation se rattachent à la purpurogalline, matière obtenue, comme on sait, au moyen du pyrogallol, dans des conditions très diverses.

Dans le cas présent, ils peuvent être extraits en agitant les produits avec de l'éther, soit avant, soit après la sursaturation de l'alcali par un acide en excès. Dans les deux conditions, ces produits sont rouges, cristallisés et ils se colorent en un bleu fugace au contact de l'air et des alcalis, comme la purpurogalline, mais sans en présenter la composition.

Voici l'analyse de deux produits, ainsi formés au début et par une oxydation incomplète. On les a séchés à l'étuve.

A. Produit extrait directement, en agitant la liqueur alcaline avec l'éther

$$C = 55,88; \quad H = 4,71; \quad O = 39,41.$$

B. Produit extrait en agitant la liqueur avec l'éther, après l'avoir additionnée d'un excès notable d'acide sulfurique étendu

$$C = 55,49; \quad H = 4,62; \quad O = 39,89,$$
$$C = 55,45; \quad H = 4,78; \quad O = 39,74.$$

Les composés A et B paraissent identiques. Leur cristallisation montre que ce sont des principes définis.

Les nombres de leur analyse sont voisins de la formule $C^{20}H^{20}H^{11}$, qui exigerait

$$C = 55,81; \quad H = 4,65; \quad O = 39,54.$$

Elle répond à un composé différant de la purpurogalline, $C^{20}H^{16}O^{9}$, par 2 molécules d'eau : $2H^{2}O$.

C'est ici le moment de dire quelques mots de la purpu-

rogalline et de la confusion faite entre cette substance et une combinaison directe que l'on a supposé se produire entre le quinon et le pyrogallol.

La purpurogalline a été découverte par A. Girard, en oxydant le pyrogallol par l'azotate d'argent et le permanganate de potasse acidifié (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 865; 1869); il en a assigné la composition centésimale

$$C = 60,0; \quad H = 4,0; \quad O = 36,0$$

et la formule $C^{20}H^{16}O^{8}$.

Cette composition et cette formule ont été vérifiées par de Clermont et Chautard (*Comptes rendus*, t. CIV, p. 1189, 1362; 1882), qui ont fixé le poids moléculaire de la purpurogalline par l'étude des sels de sodium et de baryum.

M. Wichelhaus ([1]) a formé deux matières douées de propriétés très analogues, l'une qu'il représente par la formule $C^{18}H^{14}O^{8}$ (pyrogalloquinon) et qu'il avait préparée par l'union directe du pyrogallol et du quinon, mélangés à l'état de solutions concentrées

$$2C^{6}H^{6}O^{3} + 2C^{6}H^{4}O^{2} = C^{18}H^{14}O^{8} + C^{6}H^{6}O^{2} \ (?);$$
$$C = 60,33; \quad H = 3,91; \quad O = 35,76;$$

l'autre à laquelle il attribua la formule $C^{18}H^{14}O^{9}$ et qu'il obtenait en oxydant le pyrogallol par l'acide chromique

$$C = 57,83; \quad H = 3,82; \quad O = 38,35;$$

il crut pouvoir identifier ces corps, ou tout au moins l'un d'entre eux, avec la purpurogalline de A. Girard.

Cependant MM. de Clermont et Chautard, étant revenus sur la question en 1886 (*Comptes rendus*, t. CII, p. 1073; 1886), ont identifié la purpurogalline avec le prétendu

---

([1]) *Berichte der d. chem. Ges. zu Berlin*, p. 846; 1872.

pyrogalloquinon. Ils ont constaté d'ailleurs que le mélange des dissolutions de pyrogallol et de quinon, opéré à froid et à l'abri de l'air, donne lieu à un abondant dégagement d'acide carbonique; ce qui montre que la réaction est complexe. Ils ont aussi reconnu que la purpurogalline, réduite par l'acide iodhydrique, fournit des carbures de la formule $C^{10}H^{14}$ et polymères.

MM. Nietzki et Steinmann (*Berichte d. ch. Ges. zu Berlin*, p. 1277; 1887) ont confirmé ces résultats et ils y ont ajouté ce fait essentiel que la purpurogalline distillée sur du zinc en poudre engendre de la naphtaline : ce qui concorde avec l'existence de 20 atomes de carbone dans la molécule de la purpurogalline. Les carbures obtenus avec le concours de l'acide iodhydrique, par MM. de Clermont et Chautard, répondent précisément à un hydrure $C^{10}H^{14}$, que j'avais préparé autrefois directement au moyen de l'acide iodhydrique et de la naphtaline.

Ces conclusions trouvent un nouvel appui dans l'étude approfondie des produits de l'oxydation du pyrogallate de potasse, étude dont je vais présenter maintenant les résultats. Il est probable d'ailleurs qu'il existe plusieurs composés, congénères de la purpurogalline, et qui se rattachent à la même série.

Je me suis attaché particulièrement aux produits d'une oxydation finale et prolongée, poussée autant que possible jusqu'à ses termes extrêmes. J'ai opéré avec une dissolution renfermant $\frac{1}{40}$ de molécule, soit $3^{gr},15$ de pyrogallol, $C^6H^6O^3$, dissous dans 10^{cc} de liquide aqueux, et mis en présence de 3KOH, dissoute dans 75^{cc} de liquide. J'ai dosé tous les produits qui interviennent, ou se forment, dans la réaction.

1° *Oxygène.*

J'ai mesuré d'abord l'absorption de l'oxygène, au bout de seize jours de réaction sur le mercure, avec agitation

fréquente. D'après le volume entré en combinaison, tous calculs faits, cette absorption a été trouvée exactement de $1^{gr},19$ (au lieu de $1^{gr},20$ calculée pour O^3) : ce qui concorde avec les déterminations faites plus haut.

2° *Oxyde de carbone.*

Le volume de l'oxyde de carbone formait les 2,2 centièmes de celui de l'oxygène absorbé dans la présente expérience.

3° *Acide carbonique.*

Cet acide a été dosé, en le déplaçant par un léger excès d'acide sulfurique. A cet effet, on a ajouté à la liqueur contenue dans une éprouvette, sur le mercure même, et en évitant toute perte et toute introduction d'oxygène, une dose d'acide sulfurique étendu équivalente à celle de la potasse mise en œuvre, et même un tant soit peu supérieure. Il s'est dégagé aussitôt de l'acide carbonique. On l'a isolé et dosé, en l'absorbant par la potasse. D'autre part, on a chauffé doucement l'éprouvette renfermant le liquide d'où on l'avait extrait : ce qui a déterminé un nouveau dégagement d'acide carbonique, beaucoup plus faible que le premier et que l'on a enlevé et dosé pareillement. Observons que cette nouvelle dose pourrait à la rigueur répondre, en partie du moins, à un composé instable.

Cela fait, on a ajouté dans l'éprouvette un volume connu et notable d'azote, et agité le tout, afin de déplacer l'acide carbonique demeuré dissous dans le liquide. On a enlevé les gaz, introduit une nouvelle dose d'azote, etc. Ces opérations d'épuisement, étant répétées trois fois, ont éliminé la totalité du gaz acide carbonique dissous, qui a été dosé exactement. On a fait la somme des quantités d'acide carbonique obtenues dans ces opérations successives.

Cet acide carbonique, étant absorbé, a laissé seulement

des traces d'oxyde de carbone, dont il a été tenu compte dans les chiffres (2°) donnés plus haut. Il n'y avait ni hydrogène, ni autre gaz combustible.

En définitive, le poids total de l'acide carbonique, dégagé sous l'influence de l'acide sulfurique équivalant à la potasse, s'est élevé à 1gr,24 dans l'expérience précédente.

4° Produits insolubles et acides volatils.

Après ces diverses opérations, le liquide a été extrait de l'éprouvette et porté à 500cc par les lavages de celle-ci. Puis il a été concentré par distillation dans une cornue, jusqu'à réduction à 100cc environ. On l'a filtré à ce moment : ce qui a laissé sur le filtre un peu de matière brune insoluble, dont le poids, après lavage et dessiccation, sur un filtre taré, a été trouvé égal à 0gr,025.

Dans ces opérations, on a obtenu, d'autre part, un liquide aqueux distillé, et, d'autre part, un liquide aqueux concentré par distillation.

Le liquide distillé offrait une réaction acide presque insensible. On l'a neutralisé par la baryte, évaporé au bain-marie, repris par l'eau, pour séparer le carbonate de baryte, etc. Finalement, le produit sec s'est trouvé seulement de quelques milligrammes : il ne renfermait que des traces douteuses de formiate.

Il résulte de cette observation qu'il ne se forme pas d'acides volatils en proportion notable, dans la réaction de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse.

On a vérifié d'ailleurs que, pendant la distillation, il ne se dégageait pas d'acide carbonique en dose appréciable, en faisant passer les gaz dans de l'eau de chaux, au sortir du réfrigérant et du récipient refroidi, où l'eau s'était condensée.

Il en serait autrement, si l'on ne prenait pas soin de chauffer au préalable la liqueur dans l'éprouvette même

sur le mercure, puis d'en extraire l'acide carbonique dissous en l'agitant à plusieurs reprises avec de l'azote.

5° *Matière soluble dans l'éther.*

Le liquide aqueux, concentré par distillation, renfermait les produits fixes. Il a été agité ensuite avec l'éther, à plusieurs reprises. L'éther décanté, filtré, évaporé, a laissé une matière extractive, pesant $0^{gr},315$ (après dessiccation à froid sur l'acide sulfurique concentré). Cette matière a été analysée; elle a donné sur 100 parties :

$$C = 48,22; \quad H = 4,32; \quad O = 47,46:$$

ce qui répond sensiblement aux rapports $(C^4H^4O^3)^n$; soit

$$C = 48,0; \quad H = 4,0; \quad O = 48,0.$$

Le poids de cette matière, d'après ce qui précède, s'élevait aux 10 centièmes de celui du pyrogallol initial.

Un autre essai, effectué sur un poids de pyrogallol onze fois moindre, a fourni 9,3 centièmes.

6° *Matière soluble dans l'eau.*

Le liquide épuisé par l'éther a été concentré à 50^{cc} environ et additionné de trois fois son volume d'alcool absolu, afin de précipiter le sulfate de potasse. On a filtré et lavé le précipité avec de l'alcool, à plusieurs reprises. La nature du sulfate de potasse ainsi isolé a été vérifiée : il était sensiblement pur.

D'autre part, on a réuni la liqueur mélangée d'alcool et l'alcool de lavage; on a soumis le tout à la distillation, en ajoutant à la fin un peu d'eau, de façon à éliminer entièrement l'alcool, et l'on a ramené les liqueurs à un volume de 50^{cc}. Sur 10^{cc}, on a déterminé (par pesée de sulfate de baryte) l'acide sulfurique excédant. D'après le

résultat obtenu, on a précipité complètement cet acide dans la totalité du liquide, en y ajoutant une dissolution diluée exactement équivalente de baryte caustique.

On a filtré, pour séparer le sulfate de baryte, et l'on a évaporé la dernière liqueur, d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec, jusqu'à poids constant. Il est resté une matière brune, solide, amorphe, pesant $2^{gr},71$, exempte de cendres : soit 86 centièmes du poids du pyrogallol employé. D'après analyse, cette matière contenait, sur 100 parties :

$$C = 46,85; \quad H = 4,04; \quad O = 49,11.$$

Dans un autre essai, effectué sur $0^{gr},270$ de pyrogallol seulement, le rendement a dépassé 80 centièmes et la matière finale renfermait

$$C = 46,6; \quad H = 3,8; \quad O = 49,7.$$

Ces nombres conduisent aux rapports $(C^5H^5O^4)^m$, soit

$$C = 46,51; \quad H = 3,87; \quad O = 49,62.$$

D'après ces chiffres, on peut admettre que les rapports $C^{20}H^{20}O^{16}$ représentent le terme extrême de l'oxydation. En fait, le corps précédent, joint à l'acide carbonique, en constitue le produit principal.

Mais, avant d'examiner la question de plus près, résumons les résultats pondéraux des analyses précédentes dans un Tableau, qui en mettra en évidence les éléments sans aucune hypothèse; ce qui nous permettra de vérifier qu'aucun produit essentiel ne nous a échappé.

1° État initial : $C^6H^6O^3 + O^3$, soit en poids

$$126 + 48 = 174^{gr};$$

En poids

$$C = 72^{gr}; \quad H = 6^{gr}; \quad O = 96^{gr}.$$

2° État final :

Formule.	Poids.	Poids. C.	H.	O.
	gr	gr	gr	gr
CO^2	49,6	13,5	0	36,1
CO	0,9	0,4	0	0,5
$(C^4H^4O^3)^n$	12,6	6,2	0,5	5,9
$(C^5H^5O^4)^m$	108,4	50,9	4,4	53,3
Produit brun précipité par l'acide sulfurique.	0,8	0,5	0,04	0,26
	172,3	71,5	4,9	96,0

Le carbone et l'oxygène initiaux se retrouvent sensiblement dans ces résultats; tandis qu'il y a un déficit sur l'hydrogène, s'élevant au cinquième environ du total : ce qui signifie que pendant le cours des traitements et évaporations, au contact de l'air, le produit a éprouvé une dernière oxydation partielle, qui lui a enlevé, sous forme d'eau, le cinquième de son hydrogène. Nous devons donc ajouter au système initial 9gr d'oxygène, et, au système final, 10gr d'eau formée, ce qui donne :

Pour le système initial

$$C^6H^6O^3 + O^{3,51},$$

pesant 183gr; dont 105gr d'oxygène ;

Et pour le système final 182gr,3; dont 10gr d'eau.

La composition des produits isolés conduit aux mêmes conclusions et permet de les préciser davantage.

En effet, le produit principal, plus riche en oxygène et plus pauvre en carbone, répond à la formule brute $C^5H^5O^4$, c'est-à-dire qu'il est formé d'après l'équation

$$m(C^6H^6O^3 + O^{3,5}) = (C^5H^5O^4)^m + m(CO^2 + \tfrac{1}{2}H^2O),$$

laquelle correspond sensiblement aux quantités d'acide carbonique et d'eau formées; sauf un léger excès, sur lequel je vais revenir.

La formule brute $C^5H^5O^4$ doit être évidemment multipliée par un coefficient élevé, pour représenter le poids moléculaire du composé. La formule véritable est probablement $C^{20}H^{20}O^{16}$, qui répond à un degré plus avancé d'oxydation que le composé signalé plus haut (p. 311) aux débuts de la réaction, $C^{20}H^{20}O^{11}$. Ajoutons que ce dernier diffère de la purpurogalline, $C^{20}H^{16}O^9$, par 2 molécules d'eau.

Tous ces composés se rattachent ainsi à une même constitution et dérivent du pyrogallol par des équations similaires, qui rendent compte de la formation jusqu'ici inexpliquée de la purpurogalline :

Purpurogalline.....	[1]	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{16}O^9 + 4CO^2 + 4H^2O$ [1]
Son hydrate.......	[2]	$4C^6H^6O^3 + 9O = C^{20}H^{20}O^{11} + 4CO^2 + 2H^2O$
Composé suroxydé...	[3]	$4C^6H^6O^3 + 14O = C^{20}H^{20}O^{16} + 4CO^2 + 2H^2O$

Le carbone de 4 molécules de pyrogallol est ainsi condensé dans les produits de leur transformation. Mais il est probable que cette condensation n'est pas directe, c'est-à-dire qu'elle s'effectue, comme d'ordinaire, par l'intermédiaire d'un principe aldéhydique, tel qu'un quinon, formé tout d'abord. Soit le trioxyquinon

$$C^6H^4O^5, \text{ équivalant à } C^6H^6O^6 - H^2O,$$

engendré par la fixation de O^3. Ce composé serait altérable sous les influences successives des alcalis et des acides, comme l'est le quinon ordinaire, et il se dédoublerait avec condensation :

$$4C^6H^4O^5 = C^{20}H^{16}H^{12} + 4CO^2;$$

(1) La purpurogalline se produit dans une multitude de circonstances; mais l'équation de sa formation n'avait pas été précisée jusqu'ici. Dans une oxydation ménagée, la fixation d'oxygène correspondante peut être moindre, avec formation de produits complémentaires, qu'une oxydation plus profonde transformerait en eau et acide carbonique, conformément à l'équation [1].

le produit fixant aussitôt 2 molécules d'eau, $2H^2O$, et 2 atomes d'oxygène libre, O^2, pour fournir le composé final analysé $C^{20}H^{20}O^{16}$.

Les poids relatifs des produits sont conformes à cette manière de concevoir les phénomènes.

Abordons maintenant la formation du composé secondaire, soluble dans l'éther, dont l'analyse répond aux rapports $(C^4H^4O^3)^n$. A première vue, ce composé dérive du composé principal par oxydation et perte d'acide carbonique

$$C^5H^5O^4 + O^{1,5} = C^4H^4O^3 + CO^2 + \tfrac{1}{2}H^2O,$$

ou plutôt

$$[4] \qquad C^{20}H^{20}O^{16} + 6O = C^{16}H^{16}O^{12} + 4CO^2 + 2H^2O.$$

En admettant cette formation, pour obtenir le poids observé par expérience du composé secondaire $(C^4H^4O^3)^n$, nous devrons ajouter à la dose d'acide carbonique formé corrélativement au poids du composé $C^{20}H^{20}O^{16}$, que l'on retrouve à la fin, une proportion nouvelle du même gaz, renfermant 1,55 de carbone et 4,0 de carbone.

Or, d'après l'équation [3], appliquée au poids du composé $(C^5H^5O^4)^m$ réellement obtenu, la dose de l'acide carbonique correspondant devrait s'élever à 44^{gr}, renfermant 12^{gr} de carbone et 32^{gr} d'oxygène. Mais, en raison de l'équation [4], appliquée au poids obtenu du composé secondaire, on y ajoutera $5^{gr},55$ d'acide carbonique : ce qui fait en tout $49^{gr},55$. En fait, nous avons trouvé expérimentalement $49^{gr},6$: ce qui concorde très bien [1].

---

(1) La dose d'oxyde de carbone formée est trop petite pour qu'il soit possible d'en préciser l'origine. Peut-être résulte-t-elle d'un simple dédoublement d'une portion du système $(C^5H^5O^4 + \tfrac{1}{2}O)^n$ en $(C^4H^4O^3 + CO + \tfrac{1}{2}H^2O)^n$. Ce dédoublement ne modifierait pas sensiblement les données calculées dans le texte, en vue de représenter les résultats trouvés dans nos expériences.

Les observations et les dosages qui viennent d'être exposés rendent un compte aussi complet que possible de l'oxydation du pyrogallol, ou plutôt du pyrogallate de potasse, sous l'influence de l'oxygène libre, et ils rattachent cette oxydation à la formation si générale de la purpurogalline. Ils mettent en même temps en évidence la tendance de la molécule pyrogallique, dérivée régulière de celle de la benzine, à se scinder par une oxydation qui détruit le système cyclique fondamental. On peut concevoir cette destruction de la façon suivante : Sur les trois molécules d'acétylène, qui ont concouru par leur soudure à constituer une molécule de benzine

$$3C^2H^2 = C^6H^6$$

c'est-à-dire un polymère relativement saturé, deux sont brûlées et changées en acide carbonique et en eau ; tandis que le résidu de la troisième demeure soudé avec trois autres molécules du pyrogallol initial, de façon à constituer un système cyclique nouveau et plus compliqué, de l'ordre du triphényléthane.

Il serait facile de construire une formule dite *de constitution,* qui représentât cette condensation moléculaire. En tout cas, les transformations de ce genre, dans la série aromatique, ne sont pas sans exemple et elles méritent toute l'attention des chimistes.

SUR LA RÉACTION ENTRE L'HYDROGÈNE LIBRE ET L'ACIDE AZOTIQUE ;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le cours de mes expériences sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène (1), j'ai été

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XIII, p. 30.

conduit à étudier la réaction de chacun de ces deux gaz, pris séparément, sur divers agents que je me proposais de mettre en contact avec le mélange tonnant.

L'hydrogène, en particulier, attaque l'acide sulfurique pur et concentré dès la température ordinaire, en formant de l'acide sulfureux [1].

L'hydrogène et l'acide azotique, au contraire, ont donné un résultat inattendu; car ils n'ont exercé aucune action réciproque ni à froid, ni à 100°; même dans les conditions où l'acide azotique se décomposait pour son propre compte, avec dégagement d'oxygène.

Indiquons brièvement les résultats observés. Le dispositif des expériences est le même que celui indiqué dans mon Mémoire sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène (ce Recueil, 7e série, t. XIII, p. 35).

1. On a placé dans un tube, fermé par un bout, une ampoule de verre, renfermant $1^{gr},52$ d'acide azotique très pur, AzO^3H, et presque complètement remplie. On a étranglé le tube; ce qui en a réduit la capacité vide intérieure à $31^{cc},8$ (volume de l'ampoule déduit).

On l'a rempli d'hydrogène sec et scellé à la lampe.

On a brisé l'ampoule.

Le tube a été placé horizontalement, sur un toit exposé à la lumière solaire, du 13 au 26 février 1898.

Au bout de ce temps, on a extrait le gaz qu'il renfermait, soit 101^{cc}, formés de $31^{cc},7$ d'hydrogène et $69^{cc},3$ d'oxygène (réduits à la température et à la pression initiales). On voit que l'hydrogène se retrouve en totalité; l'oxygène s'étant formé dans la décomposition propre de l'acide azotique.

2. La dose d'oxygène formée en l'absence d'hydrogène, dans un tube semblable, d'une capacité de 28^{cc}, où l'on

(1) Même Recueil, p. 64.

avait fait le vide et que l'on avait placé à côté du précédent, a été trouvée égale à 65^{cc}; c'est-à-dire aussi voisine de la précédente qu'on pouvait l'espérer dans des essais de ce genre.

3 et 4. Deux tubes semblables, renfermant de l'acide azotique (1^{gr},50) pur, ont été placés dans l'obscurité. Dans l'un on avait fait le vide, l'autre ayant été rempli d'hydrogène pur. Au bout du même temps que ci-dessus, les deux tubes ont été ouverts. Dans les deux, l'acide était demeuré sensiblement incolore. Dans l'un de ces tubes, aucun gaz ne s'était formé. Dans l'autre, le volume de l'hydrogène et sa composition n'avaient pas été modifiés.

5 et 6. Mêmes dispositions. Les deux tubes sont maintenus à 100°, pendant une heure. Le tube vide a fourni ensuite 18^{cc} d'oxygène.

Le tube à hydrogène : 26^{cc} d'hydrogène et 21^{cc} d'oxygène.

La capacité initiale du dernier tube était 26^{cc},5.

On voit que l'hydrogène n'a pas été absorbé, même à 100°, et que sa présence n'a pas modifié sensiblement le dégagement de l'oxygène, formé à cette température aux dépens de l'acide azotique.

7 et 8. Mêmes dispositions. Les deux tubes sont maintenus ensemble à 100°, pendant vingt heures. Le tube vide a fourni 28^{cc} d'oxygène; le tube à hydrogène : 32^{cc},5 d'hydrogène et 29^{cc},8 d'oxygène, sa capacité initiale étant 32^{cc},7.

L'hydrogène n'a donc pas été absorbé par l'acide azotique, même après vingt-deux heures de contact à 100°, et l'oxygène s'est dégagé de la même manière, en sa présence et en son absence.

L'inactivité de l'hydrogène à l'égard de l'acide azotique, dans ces conditions, est d'autant plus frappante qu'elle

contraste avec la réaction que ce même hydrogène exerce à froid sur l'acide sulfurique pur.

A fortiori, l'acide azotique étendu d'eau demeure-t-il inattaqué, comme je l'ai vérifié.

Cette inactivité cesse d'ailleurs à une température plus élevée, ainsi que le fait est connu depuis longtemps.

Quant à la production de l'oxygène, aux dépens de l'acide azotique pur, on voit qu'elle a lieu à 100°, mais qu'elle ne se manifeste pas à froid dans l'obscurité. A froid, elle peut avoir lieu cependant, mais seulement sous l'influence de la lumière : j'exposerai plus loin mes observations sur ce point.

Quoi qu'il en soit, il existe un contraste frappant entre l'inactivité de l'hydrogène libre, soit à froid, soit à 100°, à l'égard de l'acide azotique pur et dilué, et la réduction de cet acide par le zinc et les métaux, qui le ramènent à l'état de protoxyde d'azote, et même d'ammoniaque, formée aux dépens de l'hydrogène de l'eau. J'ai signalé le même contraste entre les réactions de l'acide sulfureux sur l'hydrogène libre, qu'il n'attaque pas à basse température, et ses réactions sur les métaux en présence de l'eau, lesquelles peuvent soit en séparer le soufre libre, soit le changer en hydrogène sulfuré; toutes réactions attribuées autrefois à l'hydrogène naissant, et qui sont dues en réalité à l'existence de réactions auxiliaires, fournissant une énergie, un dégagement de chaleur complémentaires et déterminants (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XIV, p. 290).

SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE AZOTIQUE PAR LA CHALEUR, A DES TEMPÉRATURES PEU ÉLEVÉES;

PAR M. BERTHELOT.

Ayant entrepris d'étudier les réactions produites par les énergies lumineuses, j'ai été conduit à approfondir celles de l'acide azotique et j'ai dû définir d'abord les conditions propres de la stabilité et de la décomposition de ce corps en l'absence de la lumière, c'est-à-dire par la chaleur seule. J'ai examiné d'abord la nature chimique et thermique de cette décomposition et à partir de quelles limites de température et de concentration elle s'effectue; ce sont là des questions intéressantes en soi, pour l'étude des problèmes généraux de la Mécanique chimique. Il est d'autant plus utile d'en signaler les résultats qu'il s'agit de mieux définir les faits observés sous l'influence de la lumière. En effet, les expériences que je vais décrire ont été faites en l'absence de la lumière, je veux dire dans l'obscurité, les tubes étant maintenus dans une chambre noire, ou bien entourés d'enveloppes qui les préservaient des actions lumineuses.

Réaction à froid, dans l'obscurité. — 1. Un tube scellé, d'une capacité égale à 26^{cc}, renfermant une ampoule close contenant $1^{gr},52$ d'acide azotique pur, AzO^3H, a été vidé d'air, avec la trompe à mercure, puis scellé. On a brisé l'ampoule et laissé le tube dans l'obscurité pendant vingt-quatre jours, à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, on a ouvert le tube sur l'eau. Aucun gaz ne s'y était formé. L'acide était demeuré très sensiblement incolore.

2. Même expérience avec $0^{gr},98$ d'acide. Deux mois dans l'obscurité. Même résultat négatif.

Il résulte de ces expériences que l'acide azotique pur ne se décompose pas à la température ordinaire, dans l'obscurité, pendant une durée de deux mois.

Réaction à 100°, *dans l'obscurité.* — Mais c'est là une question de température; en effet, si l'on maintient cet acide à 100°, dans l'obscurité, il se décompose peu à peu.

3. En opérant avec $1^{gr},52$ d'acide pur, dans un tube scellé et vide (28^{cc}), chauffé à 100° pendant une heure, il s'est produit du peroxyde d'azote et de l'oxygène. Le volume de ce dernier, recueilli en ouvrant le tube sur l'eau après refroidissement, s'élevait à 18^{cc}. Il ne s'était produit ni azote, ni protoxyde d'azote. Quant au bioxyde, il ne saurait exister en présence de l'oxygène libre.

4. Une autre expérience faite sur le même poids d'acide, dans un tube scellé (37^{cc}), où l'on a fait le vide et que l'on a chauffé à 100° pendant vingt heures, a fourni les mêmes produits; le volume de l'oxygène recueilli s'élevant à $28^{cc},0$.

On voit que la décomposition s'est accrue avec le temps; mais dans une lente proportion, en suivant une progression décroissante, et sans qu'on soit assuré d'avoir atteint la limite.

5 et 6. J'ai également opéré avec un acide plus hydraté, tel qu'il est employé dans la pratique des laboratoires. L'acide mis en œuvre avait pour densité 1,333; soit

$$AzO^3H + 2,7H^2O.$$

Des poids connus de cet acide ($0^{gr},923$ et $0^{gr},737$) ont été disposés dans deux tubes vides, d'une capacité voisine de 30^{cc}. L'un a été chauffé à 100° pendant une heure, l'autre pendant seize heures. Il s'est produit dans chacun

d'eux seulement des traces de vapeur nitreuse, et un volume d'oxygène libre constaté, mais inférieur au millième de la capacité des tubes. La décomposition de l'acide employé était donc très petite dans ces conditions.

D'après ces données, l'acide azotique pur est décomposé à 100°, suivant l'équation

$$2AzO^3H = 2AzO^2 + O + H^2O.$$

Mais la décomposition demeure incomplète.

Une transformation totale aurait dû produire, pour $1^{gr},52$ d'acide, $0^{gr},193$ d'oxygène : soit 150^{cc} environ, dans les conditions de ces expériences ; c'est-à-dire que le volume de l'oxygène recueilli après vingt heures répondait seulement à la décomposition d'un cinquième de la matière mise en expérience.

Si cette décomposition n'est pas susceptible de devenir totale, c'est parce qu'elle forme de l'eau; or, on vient de voir que l'acide étendu n'éprouve qu'une décomposition presque insensible à 100°, les hydrates d'acide azotique étant plus stables que l'acide pur, à cause de la perte d'énergie éprouvée dans leur formation, ainsi que je l'ai expliqué ailleurs. L'action doit donc se limiter à un certain terme. J'ajouterai que ce terme, tel qu'il a été constaté *après refroidissement,* a été trouvé sensiblement le même, soit que les tubes aient été ouverts au sortir du bain-marie, soit un jour ou deux plus tard : ce qui montre que la réaction inverse, si elle se produit à froid, ne saurait être qu'excessivement lente.

Cette limitation peut-elle être assimilée à une dissociation, c'est-à-dire à une décomposition exactement réciproque et réversible avec la combinaison, sous l'influence d'un simple refroidissement?

Pour répondre à cette question, il convient d'observer

d'abord que l'oxygène et le peroxyde d'azote purs et anhydres n'ont aucune tendance à se combiner ([1]). Ainsi la décomposition de l'anhydride Az^2O^5, sous l'influence de la chaleur, en $2AzO^2 + O$, n'est pas réversible.

D'autre part, si l'on met le peroxyde d'azote pur en présence de l'eau, il donne lieu, suivant les proportions relatives des deux corps qui se rencontrent sur un certain point ([2]), soit aux acides azotique et azoteux étendus, sans dégagement gazeux,

$$2AzO^2 + nH^2O = AzO^3H + AzO^2H + (n-1)H^2O,$$

soit à de l'acide azotique et à du bioxyde d'azote gazeux

$$3AzO^2 + nH^2O = 2AzO^3H + (n-1)H^2O + AzO.$$

Ceci posé, supposons que l'on ajoute aux produits de ces réactions de l'oxygène libre. Si cet oxygène rencontre de l'acide azoteux dissous, il ne sera absorbé que lentement et pourra être recueilli sur l'eau à peu près en totalité, pourvu que l'on opère rapidement. Mais si l'oxygène rencontre du bioxyde d'azote gazeux, il sera aussitôt changé en peroxyde, susceptible d'être absorbé par l'eau et changé en acides azotique et azoteux étendus. La dose d'oxygène étant supposée suffisante, la totalité du bioxyde finira par être changée ainsi en acide azotique. Une telle réaction peut être immédiate, dans certaines conditions, lorsque l'on ajoute l'oxygène à un système contenant du bioxyde d'azote et de l'acide azotique; tandis que le système équivalent, contenant de l'acide azoteux étendu, ne

---

([1]) Si ce n'est sous l'influence de l'effluve électrique, qui forme de l'acide perazotique, comme je l'ai observé (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXII, p. 432.

([2]) *Annales de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. VI, p. 182.

sera changé en acide azotique qu'au bout d'un temps considérable.

Dans tous les cas, la décomposition de l'acide azotique en peroxyde d'azote, oxygène et eau est susceptible d'être rendue réversible, par certains artifices et avec le concours d'une grande quantité d'eau. Mais elle ne l'est directement : ni par le simple refroidissement du système initial constitué par l'acide azotique pur, lequel ne se reconstitue pas, après avoir éprouvé une certaine décomposition à 100°; ni par l'emploi d'un système initial constitué par l'acide azotique étendu, lequel ne se décompose pas sensiblement à 100°.

La réversibilité n'existe que pour certains cycles de transformations plus compliqués, tels que le suivant. Envisageons un système initial, acide azotique étendu

$$AzO^3H + nH^2O;$$

nous pouvons en séparer, par quelque artifice, l'eau et l'acide azotique pur. Cela fait, décomposons ce dernier par la chaleur en peroxyde d'azote, oxygène et eau (opération nécessairement incomplète à 100°, à cause de la dilution progressive de l'acide indécomposé, par l'eau formée aux dépens de la portion décomposée). Puis replaçons le dernier système en présence des nH^2O primitivement séparés, en opérant dans les conditions où le peroxyde d'azote, l'oxygène et l'eau régénèrent soit immédiatement, soit lentement, de l'acide azotique étendu.

Il est clair que c'est là une succession de conditions, dans lesquelles les composants du système initial ne demeurent pas en présence pendant toute la série des opérations accomplies dans un même espace clos. On ne saurait donc envisager la décomposition de l'acide azotique pur par la chaleur comme une simple dissociation, réversible par refroidissement.

Pour achever de définir les phénomènes, il convient de le faire au point de vue thermochimique.

L'équation ci-dessus, rapportée aux corps pris à la température ordinaire,

(1) $2AzO^3H$ liq. $= 2AzO^2$ liq. $+ O + H^2O$ liq. absorberait...... $-9^{Cal},0$
» $2AzO^2$ gaz .... $-17^{Cal},6$

A 100°, cette absorption s'élèverait à un chiffre voisin de -29^{Cal}.

Si l'on admettait tous les corps gazeux et AzO^2 amené à sa densité limite (monomoléculaire), l'absorption de chaleur deviendrait -25^{Cal} environ.

Mais ces chiffres doivent être rectifiés, en raison des actions secondaires exercées par l'eau et le peroxyde d'azote sur l'excès d'acide azotique indécomposé.

D'après les mesures que j'ai faites à cet égard ([1]), 1 molécule d'eau, H^2O, agissant sur un grand excès d'acide azotique, dégage une quantité de chaleur qui varie peu avec cet excès et peut être évaluée à $+4^{Cal},5$.

De même

AzO^2 liq. $+ 22,3AzO^3H$, à 11°,8, a dégagé... $+2^{Cal},7$

Quoique ces chiffres doivent varier avec les proportions relatives, on peut les adopter pour une première évaluation. Par suite, la transformation (1) n'absorberait plus, à la température ordinaire, que $-1^{Cal},8$. Mais c'est là une valeur extrême, une portion de AzO^2 demeurant gazeuse dans les tubes, comme on l'aperçoit à première vue.

A 100°, si l'on admet AzO^2 entièrement gazeux et représentant 1 molécule; H^2O, d'autre part, étant supposée

---

([1]) Ce Recueil, 7e s., t. XIV, p. 207.

combinée en présence d'un excès de AzO^3H liquide, l'absorption de chaleur s'élèverait à — 13^{Cal}.

Mêmes conclusions pour la décomposition de l'anhydride azotique, Az^2O^5 :

	Cal
Az^2O^5 liq. = $2AzO^2$ liq. + O absorbe................	— 1,6
Az^2O^5 gaz = $2AzO^2$ gaz + O, à 15°..................	— 2,2
Az^2O^5 gaz = $2AzO^2$ gaz (monomoléculaire) + O	—14 env.

Ces chiffres rendent compte du peu de stabilité de l'anhydride Az^2O^5. Mais il s'agit toujours d'une absorption de chaleur qui n'est pas très considérable, soit pour Az^2O^5, soit pour AzO^3H.

L'écart serait bien plus grand pour une réaction semblable, qui s'accomplirait avec l'acide étendu : la chaleur de formation de l'acide azotique, sous cet état, surpassant celle de l'acide pur, $2AzO^3H$, de $+ 7^{Cal},2 \times 2$. Pour l'acide $2(AzO^3H + 2H^2O)$, l'écart serait accru seulement de $+ 5^{Cal},8 \times 2$.

Ainsi la décomposition inverse de l'acide étendu demeure endothermique et elle absorberait bien plus de chaleur que celle de l'acide pur. On comprend dès lors que l'hydratation accroisse la stabilité de l'acide azotique; c'est ce que confirment les expériences qui précèdent, la décomposition de l'acide

$$AzO^3H + 2,7H^2O$$

étant presque nulle en vase clos, à 100°; c'est-à-dire probablement restreinte aux petites quantités d'acide pur, AzO^3H, résultant de la dissociation des hydrates, à cette température et dans ces conditions.

RECHERCHES SUR LES RELATIONS QUI EXISTENT ENTRE LES ÉNERGIES LUMINEUSES ET LES ÉNERGIES CHIMIQUES;

Par M. BERTHELOT.

L'action chimique de la lumière se manifeste dans une multitude de phénomènes, les uns purement chimiques et sur lesquels repose toute la Photographie et la conservation des peintures, les autres physiologiques, non moins essentielles pour l'étude scientifique des plantes et des animaux que pour l'Hygiène et l'Agriculture. C'est sur l'action chimique de la lumière, en particulier, que reposent les problèmes relatifs à l'emmagasinement des énergies naturelles à la surface de la Terre : par les végétaux actuels et les animaux qui s'en nourrissent, aussi bien que par les végétaux fossiles, origines de la houille et des combustibles analogues.

On voit par là quelle est l'importance de cette distinction fondamentale entre les réactions photochimiques endothermiques, par lesquelles l'énergie lumineuse est transformée en énergie chimique, et les réactions exothermiques, dans lesquelles l'énergie lumineuse joue simplement le rôle de déterminant auxiliaire, le travail principal étant accompli par des énergies purement chimiques ([1]). Je citerai notamment l'union du chlore et de l'hydrogène, et les oxydations diverses (acide oxalique, sels ferreux, réduction des sels d'argent et congénères, etc.), oxydations prises à tort par divers auteurs comme mesure des énergies lumineuses.

([1]) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 400-416.

On est, dès lors, obligé d'écarter, en principe, de la présente recherche les exemples aujourd'hui innombrables des réactions chimiques employées en Photographie avec le concours des matières organiques, et souvent aussi en présence de l'oxygène de l'air; ces réactions étant presque toutes exothermiques, c'est-à-dire les énergies mises en jeu étant d'ordre purement chimique.

On voit par là combien il est capital de définir et de découvrir une méthode rigoureuse, fondée sur une réaction endothermique accomplie par les énergies lumineuses, et qui permette de mesurer celles-ci et de déterminer rigoureusement le contingent qu'elles apportent incessamment, tant à la vie des êtres organisés qu'à la somme des énergies immanentes du globe terrestre.

Tel est le point de vue qui a dirigé les recherches que je vais exposer sur une série de réactions endothermiques, les unes nouvelles, les autres déjà signalées, mais non définies au point de vue qui nous occupe. J'ai examiné spécialement :

La décomposition de l'acide azotique pur par la lumière solaire, laquelle est endothermique et me paraît fournir les éléments d'une première solution du problème général posé dans les lignes précédentes ;

La décomposition endothermique de l'acide iodique pur ;

La décomposition de l'acide iodhydrique, dont le signe thermique est incertain ;

La décomposition endothermique de l'oxyde de mercure, etc.

J'ai fait également quelques observations sur la réduction bien connue du chlorure d'argent.

Il eût été très intéressant de pouvoir définir la réduction de l'acide carbonique avec dégagement d'oxygène libre, sous l'influence de la matière verte des végétaux; mais

cette réduction, objet de tant de recherches de la part des botanistes, ne donne pas lieu à des réactions chimiques qui soient connues jusqu'ici avec précision et susceptibles dès lors de fournir une base certaine au calcul de l'énergie emmagasinée.

Toutes mes expériences ont été exécutées à la température ordinaire, sous cette triple condition : lumière solaire directe, lumière diffuse, obscurité. Dans un certain nombre, j'ai cherché à distinguer les effets des diverses radiations, en absorbant quelques-unes d'entre elles par des milieux liquides, tels que l'eau, la benzine, les solutions aqueuses de bichromate de potasse, de sulfate de cuivre ammoniacal, les dissolutions d'iode dans l'iodure de potassium et dans le chloroforme. Les actions ont dû être prolongées pendant plusieurs semaines, et plusieurs mois, pour fournir des résultats mesurables.

I. — *Décomposition de l'acide azotique par la lumière.*

J'ai établi que l'acide azotique, soit pur, soit hydraté, n'est pas décomposé à la température ordinaire dans l'obscurité (ce Volume, p. 325). On sait, d'ailleurs, que l'acide azotique pur jaunit et est décomposé sous l'influence de la lumière solaire. Il en est de même de l'anhydride azotique. Voici quelques expériences qui définissent avec rigueur l'équation exacte de cette décomposition et son caractère endothermique, jusqu'ici plutôt soupçonné que démontré.

1. L'acide azotique pur et blanc, sans eau, AzO^3H, est pesé dans une ampoule que l'on ferme et que l'on place elle-même dans un tube scellé à la lampe, après y avoir fait le vide.

$AzO^3H = 0^{gr},9023$. Capacité vide $= 31^{cc}$. $2^h 20^m$ au soleil, le 2 avril 1898.

Oxygène recueilli sur l'eau $= 11^{cc},0$; soit, dans les con-

ditions de l'expérience, $0^{gr},0143$; ou, pour 1^{gr} d'acide, $0^{gr},0158$.

Ce poids représente les 12 centièmes de la dose qui répondrait à une transformation totale; telle que

$$2AzO^3H = 2AzO^2 + O + H^2O.$$

2. $AzO^3H = 1^{gr},52$. Capacité vide $= 32^{cc}$. 28 jours (février 1898) d'exposition sur un toit, pendant une période d'éclairage solaire assez actif. Oxygène recueilli, 62^{cc}; soit $0^{gr},080$ dans les conditions de l'expérience, ou, pour 1^{gr} d'acide, $0^{gr},052$;

Ce poids représente les 42 centièmes de la dose qui répondrait à une transformation totale. La tension de l'oxygène seul dans le tube était voisine de 2 atmosphères.

3. $AzO^3H = 0^{gr},9847$. Capacité vide, 24^{cc}. Deux mois d'exposition à la lumière solaire (intermittente), du 4 mars au 4 mai 1898. Le nombre d'heures d'insolation a été moindre que dans l'essai précédent. Oxygène recueilli : $30^{cc},6$.

Le gaz ne renferme ni azote libre, ni protoxyde d'azote; ce qui montre que la réaction est bien la même qu'à 100°. Le poids de l'oxygène, dans les conditions de l'expérience, s'élevait à $0^{gr},0395$; soit $0^{gr},040$ pour 1^{gr} d'acide, c'est-à-dire les 32 centièmes de la dose correspondant à une transformation totale. L'eau, en totalité, et le peroxyde d'azote, en partie, demeuraient combinés avec l'excès d'acide azotique non décomposé, le surplus du peroxyde étant gazeux. Dans ces conditions, la réaction est endothermique et absorbe en fait ([1]) une quantité de chaleur comprise entre $-1^{Cal},8$ (AzO^2 entièrement dissous dans l'acide azotique) et $-13^{Cal},1$ (AzO^2 entièrement gazeux et H^2O combinée avec l'excès de AzO^3H).

C'est ici le moment d'observer que la décomposition de

([1]) Ce Volume, p. 330-331.

l'acide azotique, pur et sans eau, provoquée par la lumière à la température ordinaire, est la même que celle que la chaleur détermine à 100°, et probablement à une température plus basse; sans qu'elle ait lieu cependant, à aucun degré appréciable, dans l'obscurité, à la température de 15° (ce Volume, p. 326).

Ainsi les effets de la lumière sont, dans cette circonstance, comparables à ceux de la chaleur, mais produits à une température plus basse : rapprochement fondamental, car il se retrouve dans la plupart des actions photochimiques.

4. L'acide azotique étendu de plusieurs fois son volume d'eau n'a éprouvé aucune décomposition sous l'influence de la lumière, dans les conditions où j'opérais.

5. L'acide azotique des laboratoires, répondant à la densité 1,365, c'est-à-dire sensiblement à la composition $AzO^3H + 2,5H^2O$, a été exposé à la lumière solaire pendant quelques semaines (mars 1898). Il a fourni seulement des indices de décomposition, avec dégagement de vapeurs nitreuses; mais le phénomène est presque insensible.

D'après cet essai, comparé avec l'expérience (2), la limite observée est comprise entre $3AzO^3H + H^2O$ et $AzO^3H + 2,5H^2O$; la réaction n'étant pas réversible, du moins en totalité.

L'équilibre qui définit cette limite ne se produit pas entre deux actions chimiques pures, inverses l'une de l'autre, mais entre des énergies chimiques proprement dites et des énergies lumineuses; ce qui lui imprime un caractère tout particulier. A cet égard, on doit observer que la vapeur nitreuse, produite sous l'influence de la lumière, tend à absorber, suivant une loi générale, les radiations efficaces qui provoquent la décomposition elle-même.

Le ralentissement et l'arrêt du phénomène dépendent donc de l'existence et de l'épaisseur de cette couche absorbante. Le verre du vase qui renferme le liquide exerce déjà quelque action inhibitoire à cet égard. Ajoutons d'ailleurs que les radiations qui déterminent la décomposition de l'acide azotique sont spéciales, et c'est là une circonstance essentielle à envisager dans toutes les réactions photochimiques.

Pour essayer de me rendre compte de ce genre d'influences, j'ai interposé sur le trajet des rayons lumineux divers milieux absorbants; en opérant d'ailleurs toujours avec le concours de la lumière solaire directe, en tant qu'elle s'exerçait sur le toit où les tubes étaient placés. Voici ces expériences.

6. AzO^3H pur $= 0^{gr},8527$. — Tube vide, d'une capacité de 30^{cc} environ. Du 5 mars au 2 avril 1898. Le tube est placé horizontalement.

Oxygène recueilli : $12^{cc},8$; soit pour 1^{gr} d'acide : 15^{cc} ou $0^{gr},020$, tout calcul fait.

Cette dose est peu considérable, le nombre d'heures de radiation solaire directe ayant été faible pendant le mois de mars. Mais le résultat est comparatif, les expériences qui suivent étant simultanées et faites avec des tubes juxtaposés au précédent.

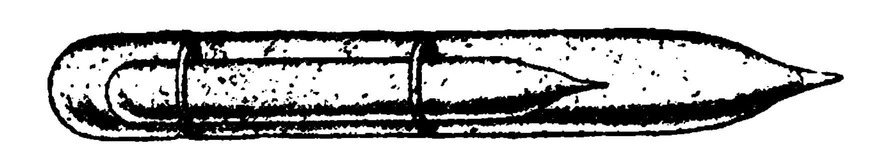
7. AzO^3H pur $= 0^{gr},5615$. — Tube semblable au précédent; 5 mars-2 avril 1898. Ce tube a été placé au centre d'un tube de verre mince, concentrique (épais de $0^{mm},5$ environ), et maintenu par deux bagues de fil de cuivre à une distance de 2^{mm}.

L'intervalle a été rempli par déplacement de vapeur nitreuse, formant, d'après ces données, une couche de 2^{mm} d'épaisseur (*fig.* 1). Le tube, étant horizontal, ne subit l'influence du soleil que d'un côté.

Oxygène recueilli : $8^{cc},2$; soit pour 1^{gr} : $14^{cc},5$, ou $0^{gr},019$.

C'est à peu près le même chiffre que précédemment ; la couche de peroxyde d'azote gazeux ayant sans doute trop

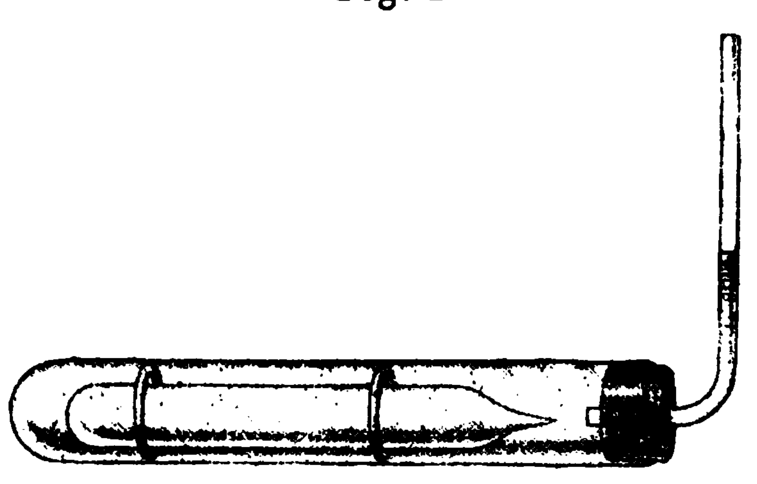
Fig. 1.



peu de masse, sous cette épaisseur, pour exercer une influence notable.

8. $AzO^3H = 0^{gr},8080$. — Tube semblable, entouré de benzine pure. Oxygène recueilli : $11^{cc},0$; soit pour 1^{gr} d'acide : $13^{cc},6$ ou $0^{gr},018$ (*fig.* 2).

Fig. 2.



La benzine a donc transmis les rayons efficaces à peu près comme l'air.

9. AzO^3H pur $= 0^{gr},570$. — Tube semblable (5 mai-2 avril 1898), fixé comme plus haut au centre d'un tube de verre mince concentrique, rempli avec une solution de bichromate de potasse. L'épaisseur de la couche liquide était de 2^{mm}.

Oxygène recueilli : zéro.

Ainsi, cette couche a arrêté complètement les radiations solaires efficaces.

10. AzO^3H pur $= 0^{gr},6265$. — Tube semblable, entouré par une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, très fortement teintée, sans être cependant assez foncée pour rendre le tube intérieur invisible.

Oxygène recueilli, pour 1^{gr} d'acide : $12^{cc},5$; soit $0^{gr},017$, valeur à peine plus faible que dans l'air.

Le sulfate ammoniacal, qui absorbe les rayons rouges et jaunes, n'a donc pas arrêté les radiations efficaces.

Il résulte de ces expériences que la décomposition endothermique de l'acide azotique est produite principalement par les radiations dites *chimiques;* cette décomposition étant empêchée par la dissolution de bichromate, qui arrête ces radiations, tout en laissant passer les rayons jaunes et rouges. La décomposition de l'acide azotique peut donc servir, jusqu'à un certain point, de mesure aux énergies lumineuses, empruntées aux radiations qui la déterminent, et spécialement aux radiations bleues du spectre. Il en est ainsi parce que cette décomposition présente le caractère endothermique, caractère essentiel pour la mesure chimique des énergies lumineuses.

Observons que si une semblable mesure est rendue possible, c'est que les effets de la lumière s'exercent ici sur un fluide (AzO^3H) qui les transmet, jusqu'à un certain point, dans son épaisseur ; sauf à définir les actions absorbantes spécifiques qu'il peut exercer. Dans tous les cas, la mobilité du fluide et les courants dont il est le siège tendent à amener successivement toutes ses parties dans les régions directement influencées par la lumière. Les effets exercés sur des corps solides, opaques, n'offriraient pas les mêmes avantages, attendu que la lumière ne pénètre pas sensiblement au travers, et parce que leurs particules ne se déplacent pas. Les solides transparents, chimiquement altérables par la lumière, perdent d'ailleurs, dans tous les cas que je connais, leur transparence sous cette

influence; ce qui en limite l'action aux couches superficielles.

Je me suis étendu sur les résultats observés dans la décomposition de l'acide azotique par la lumière, parce qu'ils permettent de concevoir une première solution du problème de la mesure des énergies photochimiques. Je serai plus bref sur mes autres observations, quoique certaines d'entre elles ne soient pas moins intéressantes.

II. — *Décomposition de l'acide iodique.*

On sait que l'acide iodique pur et cristallisé, tant à l'état d'anhydre, I^2O^5, qu'à l'état d'acide normal, IO^3H, se conserve sans altération à la lumière diffuse et à la température ordinaire. J'ai trouvé que l'un et l'autre sont, au contraire, lentement décomposés à la température ordinaire par la lumière solaire directe; ce qui montre que l'action chimique exercée sur eux commence seulement à partir d'une certaine intensité lumineuse; précisément comme la décomposition du sulfure de carbone par la lumière dans mes essais précédents ([1]).

L'altération de l'acide iodique cristallisé a lieu aussi bien dans un tube vide que dans un tube plein d'air. J'opérais sur quelques décigrammes. Au bout de vingt jours (mai 1898 et juin 1898), l'iode apparaît et commence à teinter l'acide blanc et pulvérulent. La décomposition continue, avec le temps et la lumière solaire, jusqu'à rendre violette toute l'atmosphère du tube. En même temps, j'ai constaté la production de petites doses d'oxygène, représentant en un mois un centième environ décomposé de la matière initiale.

Cependant, au bout d'un mois, la décomposition était

([1]) Ce Recueil, 7e série, t. XIV, p. 155.

encore très faible; comme si elle avait été arrêtée en raison de l'absorption des radiations efficaces par la vapeur d'iode, et sans doute aussi par la condensation d'une mince couche d'iode solide, à la surface de l'acide iodique inaltéré.

Cette décomposition résulte probablement d'une séparation pure et simple des éléments.

I^2O^5 solide = O^5 + I^2 gaz .... $-61^{Cal},6$
» + I^2 solide .... $-48^{Cal},0$

De même pour l'acide normal

$2IO^3H$ solide = O^5 + H^2O liquide + I^2 solide ...... $-41^{Cal},8$
» + I^2 gaz .... $-55^{Cal},4$

Ces réactions sont exothermiques, avec des valeurs absolues considérables.

Je rappellerai ici que l'iode ne se combine pas directement à l'oxygène ordinaire, sous l'influence d'une élévation de température, d'après mes expériences (¹); même en opérant en vase clos et au bout d'un temps considérable. C'est l'un des exemples les plus nets des réactions exothermiques qu'une simple élévation de température n'effectue pas (²).

La combinaison a lieu au contraire sous l'influence de l'ozone, ou l'effluve électrique.

On peut se demander si, dans la décomposition de l'acide iodique par la lumière, une portion de l'iode ne demeurerait pas à l'état d'acide periodique. Mais cette hypothèse ne saurait s'appliquer à la totalité, puisque j'ai constaté la mise en liberté de l'oxygène dans la réaction.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XII, p. 315.
(²) *Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 11, 23, etc.

En tout cas, les données manquent pour évaluer exactement la chaleur mise en jeu dans une semblable transformation de l'acide iodique en acide periodique solide, anhydre ou normal. A l'état dissous d'ailleurs, la réaction serait endothermique, contrairement à ce qui arrive pour les chlorates changés en perchlorates :

$7\,I^2O^5$ dissous $= 5\,I^2O^7$ dissous $+ I^2$ solide absorberaient ... $-134^{Cal},3$

soit $-17^{Cal},2$ pour I^2O^5. Il est probable qu'il en est de même pour les acides anhydres. Mais cette réaction ne dégagerait pas d'oxygène, contrairement à ce que j'ai observé.

Quoi qu'il en soit, la décomposition de l'acide iodique par la lumière ne saurait être prise pour mesure de l'énergie photochimique, en raison de l'état solide de cet acide, qui ne permet pas à la réaction de se propager au delà de sa surface; surtout lorsque cette surface est recouverte d'iode condensé.

La formule de l'acide iodique est, on le sait, comparable à celle de l'acide azotique; la formation de l'anhydride azotique cristallisé par les éléments étant pareillement exothermique

$Az^2 + O^5 = Az^2O^5$ crist.......... $+11^{Cal},9$
I^2 gaz $+ O^5 = I^2O^5$ crist.......... $+61^{Cal},6$

Or on vient de voir que cette comparaison se poursuit entre les réactions photochimiques : les deux anhydrides, aussi bien que leurs hydrates normaux AzO^3H et IO^3H, sont décomposés par la lumière solaire. Leurs décompositions se distinguent parce que l'acide iodique reproduit ses éléments, iode et oxygène; tandis que l'acide azotique ne fournit pas d'azote libre, mais du peroxyde d'azote, un cinquième seulement de son oxygène devenant libre.

Au contraire, les dissolutions étendues de l'acide iodique, pas plus que celles de l'acide azotique, n'ont été décomposées à froid, en un mois, par la lumière solaire, dans les conditions où j'opérais.

Ajoutons enfin, comme pour l'acide azotique pur, que la lumière décompose l'acide iodique pur à la température ordinaire, suivant le même procédé que la chaleur le fait à une température plus élevée, vers 300°.

III. — *Décomposition de l'acide iodhydrique.*

La décomposition du gaz iodhydrique, sous l'influence de la chaleur et sous l'influence de la lumière, a été l'objet d'études approfondies de la part de M. Hautefeuille, et surtout de M. Lemoine, qui a publié sur cette question un grand et très important travail.

Le caractère thermique véritable de cette réaction, rapportée à l'état gazeux, est à la limite des phénomènes exothermiques et endothermiques et laisse dès lors quelque incertitude. J'avais admis autrefois que l'union de l'iode gazeux et de l'hydrogène gazeux, à la température ordinaire, absorberait $-0^{Cal},8$. Toutefois, en rectifiant mes calculs d'après les données les plus exactes, j'ai été conduit à admettre en dernier lieu que la combinaison dégage, au contraire, une petite quantité de chaleur [1], soit

$$H + I \text{ gaz} = HI \text{ gaz} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +0^{Cal},4$$

Dès lors, la décomposition inverse absorberait $-0^{Cal},4$.

Si l'iode se sépare à l'état solide, elle devient au contraire exothermique : $+6^{Cal},4$.

Mais, dans cette condition, le travail purement physique de la condensation de la vapeur d'iode ajoute ses effets aux

(1) THERMOCHIMIE, *Données et lois numériques*, t. II; p. 14.

travaux chimiques qui séparent l'iode de l'hydrogène. En outre, l'iode solide s'élimine presque entièrement du champ de l'action chimique, exercée entre cet élément et l'hydrogène. Dès lors cette action a lieu suivant deux conditions différentes, suivant qu'elle se développe dans la totalité de l'espace occupé par l'hydrogène, opposé à la vapeur d'iode à faible tension, et par conséquent à faible masse relative; ou bien à la surface de séparation de l'iode solide, là où la masse relative de l'iode est de beaucoup supérieure à celle de l'hydrogène. Ces conditions sont peu favorables à la mesure des énergies susceptibles de déterminer la séparation de l'iode et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière.

Une telle séparation a eu lieu, en effet, comme on le savait déjà, et je l'ai reproduite dans les expériences suivantes, qui définissent les débuts et le terme de la réaction.

1. Tube de verre blanc, épais de $0^{mm},5$, rempli de gaz iodhydrique. Capacité : 30^{cc}. Conservé dans l'obscurité. Au bout de cinquante jours, action nulle; gaz incolore. L'eau l'absorbe ensuite entièrement.

2. Tube semblable. Capacité : 23^{cc}. Lumière diffuse. On opérait sur une table où aucun rayon solaire direct ne pouvait arriver. Durée : 12 mars-2 juin 1898. Commencement d'une décomposition, qui a eu lieu progressivement; pas d'iode libre apparent, mais un enduit intérieur brun jaunâtre, constitué par du periodure d'hydrogène (HI^3?).

Volume d'hydrogène libre formé : $0^{cc},45$; ce qui répond à 4 centièmes du gaz iodhydrique décomposé.

Le verre du tube, examiné ensuite avec soin, n'était nullement attaqué, contrairement à ce qui arrive, à une température de 280° et au-dessus.

3. Tube semblable. Capacité : 47^{cc}; deux heures d'ex-

position au soleil direct. Formation d'un enduit intérieur brun jaunâtre de periodure d'hydrogène. Volume d'hydrogène libre formé : $0^{cc},74$; ce qui répond à une décomposition de 3 centièmes environ.

4. Tube semblable. Capacité : 45^{cc}. Le tube est placé au centre d'une éprouvette verticale de verre, épaisse de 2^{mm} ; ce qui porte l'épaisseur du verre traversé à $2^{mm},5$. Vingt-deux jours d'exposition sur un toit, où la lumière solaire agissait par intermittence. L'enduit brun jaunâtre intérieur produit tout d'abord, à mesure qu'il augmentait, s'est transformé en grande partie en iode cristallisé. Hydrogène libre : $5^{cc},8$; ce qui répond à une décomposition du quart environ du gaz primitif.

5. Tube semblable (sans enveloppe). Capacité : 32^{cc}. Cinquante jours d'exposition sur le toit. Iode cristallisé en abondance. Hydrogène libre : 16^{cc}. Gaz légèrement fumant au contact des premières gouttes d'eau.

On voit que le gaz iodhydrique était décomposé à peu près en totalité dans ces conditions, sauf une trace.

Le verre n'était nullement attaqué, comme on s'en est assuré après dessiccation.

M. Lemoine [1] avait observé une décomposition de 80 centièmes, dose qui n'excluait pas la possibilité d'une action limitée et réversible.

6. J'ai également exécuté des expériences en exposant au soleil des tubes de 30^{cc} à 50^{cc} environ, remplis de gaz iodhydrique et entourés des fluides ci-dessus désignés, formant une épaisseur concentrique de 2^{mm}, et contenus dans des éprouvettes verticales de verre, épaisses de 4^{mm}. Le tube était assujetti vers le centre de l'éprouvette, sous le liquide, à l'aide d'un fil de cuivre enroulé autour et dont le prolongement vertical s'enfonçait dans un bouchon su-

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XII, p. 228; 1877.

périeur. Les résultats comparatifs, obtenus au bout de vingt-deux jours, ont été rapportés à 100 volumes du gaz

Fig. 3.

initial, d'après le volume de l'hydrogène devenu libre.

	Gaz décomposé.
Enceinte d'air (déjà signalée).........	26 centièmes.
» d'eau (iode déposé en cristaux dans l'intérieur du tube)......	24 »
Enceinte de sulfate de cuivre ammoniacal (polyiodure seul, sans cristaux d'iode)...........................	4 »
Enceinte de bichromate de potasse....	trace; quelq. millièmes.
Dissolution d'iode dans une solution aqueuse de KI....................	2 centièmes.
Dissolution d'iode dans $CHCl^3$ (iode déposé en cristaux dans le tube à gaz iodhydrique).....................	12 »

Ces observations concordent avec celles de M. Lemoine et montrent que les radiations efficaces pour décomposer le gaz iodhydrique sont surtout comprises dans le bleu et le violet : de préférence aux radiations transmises à travers le bichromate, ou la solution brune d'iode dans l'iodure de potassium. Cependant celles-ci n'ont pas annulé com-

plètement la réaction. La dissolution d'iode dans le chloroforme est plus efficace pour provoquer celle-ci, parce qu'elle transmet en partie la lumière violette, comme sa teinte l'atteste.

La décomposition de l'acide iodhydrique par la lumière rappelle celle que produit la chaleur. Cependant elle s'en distingue, non seulement parce qu'elle a lieu à la température ordinaire, mais parce qu'elle ne paraît accompagnée d'aucun équilibre, l'iode ne se combinant pas à l'hydrogène sous son influence.

Elle se distingue aussi par la nature du produit initial de la décomposition. En effet, à froid, celle-ci débute en donnant naissance à un periodure d'hydrogène, précédant la séparation de l'iode cristallisé. Ce composé constitue évidemment un intermédiaire; c'est-à-dire que la décomposition du gaz iodhydrique, par la lumière du moins, ne s'opère pas directement en iode libre et hydrogène.

J'ai signalé ailleurs l'existence de ce periodure dans les dissolutions aqueuses concentrées d'acide iodhydrique; il correspond au triiodure cristallisé de potassium, KI^3. Il est aisément décomposable en iode et acide iodhydrique; aussi ne paraît-il pas se produire dans la dissociation pyrogénée si bien étudiée par M. Lemoine.

D'après les résultats observés dans l'état dissous, la chaleur de formation de ce periodure serait positive et voisine de celle que dégage la transformation de l'iode gazeux en iode solide, cette quantité s'ajoutant à la chaleur dégagée par la décomposition du gaz iodhydrique en hydrogène et iode solide. Dès lors la décomposition du même hydracide en hydrogène libre et periodure

$$3\,HI = HI^3 \text{ solide} + H \text{ dégagera} \ldots\ldots > 14^{Cal}$$

c'est-à-dire qu'elle sera, *a fortiori*, exothermique et, par conséquent, non susceptible de servir de mesures aux énergies lumineuses.

C'est ici le lieu de remarquer que la formation des hydrates de l'acide iodhydrique donne lieu, au point de vue de la résistance aux actions lumineuses, aux mêmes observations que la formation des hydrates azotiques et iodiques. En effet, une dissolution d'acide iodhydrique au dixième (en poids), placée dans un tube vide d'air, n'est pas décomposable par l'action de la lumière solaire. J'en ai fait la remarque, il y a longtemps, et M. Lemoine l'a confirmée. Cette résistance plus grande s'explique de même, en raison de la chaleur dégagée dans l'hydratation de l'acide iodhydrique, soit $+19^{Cal},6$. Telle est l'énergie additionnelle, réclamée par la décomposition de cet acide étendu. La lumière ne la fournit pas.

Il en serait autrement si l'on faisait intervenir une énergie complémentaire, comme celle de l'oxygène, qui décompose, en effet, à froid les dissolutions étendues d'acide iodhydrique et même les solutions étendues d'acide bromhydrique. J'ai étudié autrefois cette réaction; mais elle ne rentre pas dans le cadre de la présente étude.

IV. — *Acide bromhydrique.*

Le gaz bromhydrique pur, introduit dans des tubes de verre scellés et exposés à la lumière solaire directe pendant l'espace de quatre mois (mai à juillet 1898), n'a donné aucun indice de décomposition. Il s'est comporté de même, étant exposé au soleil, à la température de 100°, pendant une heure.

Je rappellerai ici l'action accélératrice exercée par la lumière sur la décomposition de l'eau par le brome, avec formation exothermique de perbromure d'hydrogène [1] (composé en partie dissocié à la température ordinaire),

$$H^2O \text{ liquide} + 2Br^3 \text{ gaz} = 2HBr^3 \text{ dissous} + O \text{ gaz}.$$

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 424.

Cette réaction dégage

$$(32,3 + 9,4 - 34,5) = +7^{Cal},2.$$

En opérant dans l'obscurité pendant deux mois, avec 1^{lit} d'eau et $9^{gr},92$ de brome, le poids du brome disparu a été

	gr
Dans l'obscurité	0,32
» la lumière diffuse	1,12
» la lumière solaire	1,28

La proportion d'acide bromhydrique, HBr, formée dans ces conditions est à celle de l'eau coexistante, nH^2O, comme 1 : 3700. La dissociation du perbromure d'hydrogène concourt à la limiter.

V. — *Mélanges gazeux divers exposés à la lumière solaire.*

Les expériences suivantes, toutes négatives, ont paru cependant dignes d'être signalées brièvement, pour mieux définir les actions photochimiques.

1. $CO^2 + 2H^2$ secs. Ballon scellé de 160^{cc}. Soleil.

Rapport initial.......... $33,9\,CO^2 + 66,1\,H^2$.

Exposition au soleil du 26 mars au 4 mai 1898.

Rapport final trouvé.............. $34,0\,CO^2$

Absence CO vérifiée.

2. $CO^2 + 2H^2$ humides. 255^{cc}, ballon scellé. Soleil.

Rapport initial.................... 33,3

Mêmes conditions et même durée.

Rapport final trouvé.............. 33,3

Absence CO vérifiée.

3. CO^2 sec. 220cc. Soleil. Mêmes conditions et même durée.

A la fin le gaz est absorbable par KOH saturée, jusqu'à la dernière bulle. Ce gaz n'attaquait pas le mercure, comme l'aurait fait la moindre trace d'acide percarbonique. Pas trace de CO.

4. CO^2 humide. 320cc. Soleil. Mêmes conditions et même durée.

Mêmes résultats. Pas trace de CO, ni attaque du mercure par le gaz final.

En résumé, aucune trace de gaz carbonique n'a été décomposée par la lumière solaire, dans ces conditions.

5. $CO + 2H^2$ humide. 250cc. Soleil. Mêmes conditions et même durée.

Réaction nulle.

6. CO sec. 275cc. Soleil. Mêmes conditions et même durée.

Réaction nulle. Absence totale de CO^2.

7. $SO^2 + 3H^2$, gaz secs, ou humides. Soleil. Un mois. Action nulle.

8. Hydrogène et acide azotique pur. Soleil, 19 jours. L'hydrogène se retrouve en totalité, malgré le dégagement d'oxygène produit par la décomposition propre de l'acide azotique.

Il résulte de cette série d'expériences que la lumière solaire n'exerce pas d'influence spéciale sur l'hydrogène.

9. $CO + 8O^2$ secs. 85cc, tube scellé. Soleil. Du 3 avril au 4 mai 1898.

Rapport initial....................	11,0 CO^2
Rapport final trouvé...............	11,0

Absence de CO^2.

10. $CO + 8O^2$ humide; tube scellé : 67cc,5. Soleil du 3 avril au 4 mai.

Rapport initial.................... 11,0CO
Rapport final trouvé................ 11,0

Absence de CO^2.

11. $CO+O$ sur le mercure. Lumière diffuse; du 21 avril au 3 mai.

Rapport initial.................... 10,6CO
Rapport final trouvé................ 10,6

Absence totale de CO^2.

12. $CO +$ air humide, 82^{cc}. Tube scellé. Soleil; du 3 avril au 4 mai.

Rapport initial.................... 16,3CO
Rapport final trouvé................ 16,35

Absence totale de CO^2.

Le rapport en centièmes de l'azote à l'oxygène dans le mélange final a été trouvé : 20,9; c'est-à-dire le même que dans l'air.

Il résulte de ces observations que, en opérant dans des vases scellés à la lampe, la combinaison de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, à la température ordinaire, n'a pas pu être observée sous l'influence de la lumière solaire directe; pas plus d'ailleurs que sous l'influence de la lumière diffuse, que j'ai étudiée simultanément.

VI. — *Action de la lumière solaire sur divers oxydes et sels métalliques.*

La décomposition par la lumière des oxydes de mercure, de plomb, d'argent est signalée dans les Traités de Chimie; mais, si l'on remonte aux sources, on voit que plusieurs des expériences citées remontent au siècle dernier, et quelques-unes avaient été faites en concentrant la lumière solaire à l'aide d'une lentille; condition où l'élévation de

température concourt aux phénomènes, dans une proportion non définie, et que les auteurs de cette époque n'ont pas toujours pris soin d'expérimenter séparément.

J'ai cru utile de répéter ces expériences dans des conditions plus rigoureuses ; elles m'intéressaient d'autant plus qu'elles seraient en général endothermiques, c'est-à-dire effectuées par les énergies lumineuses; pourvu, bien entendu, que l'on évite l'influence analogue de l'échauffement.

L'*oxyde mercurique* surtout m'a fourni quelques faits intéressants.

Les résultats sont différents, suivant que l'on opère avec l'oxyde jaune, ou avec l'oxyde rouge, en présence ou en l'absence de l'eau. J'ai opéré avec des tubes scellés remplis d'air et fait l'analyse du gaz final.

1. Oxyde jaune, sec. Quelques décigrammes. Soleil, du 26 mars au 2 juin 1898. L'oxyde a noirci par places, avec mise à nu de mercure. Oxygène dégagé : $0^{cc},8$.

2. Oxyde jaune, mouillé. La décomposition est plus avancée. Oxygène dégagé : $3^{cc},8$.

3. Oxyde rouge, sec. Soleil, du 26 mars au 27 mai. Quelques globules de mercure. Oxygène dégagé : $2^{cc},3$.

4. Oxyde rouge, mouillé. Soleil. Même durée. Gros globules de mercure. Oxygène dégagé : $19^{cc},1$.

D'après ces chiffres, l'oxyde rouge de mercure se décompose plus rapidement que l'oxyde jaune; ce qui tient probablement à sa couleur et ce qui contraste avec sa cohésion plus grande, laquelle le rend plus difficilement attaquable par les agents chimiques proprement dits.

En outre, la présence de l'eau, en dose notable, accroît la décomposition dans une forte proportion; circonstance d'autant plus singulière que les oxydes mercuriques ne forment pas d'hydrates, et que cette formation ne saurait même être soupçonnée avec l'oxyde rouge. Cet accroissement paraît dû à une condition d'ordre physique. En effet

la réflexion de la lumière sur l'eau et sa réfraction, tant à la surface de l'eau qu'aux points de contact de l'eau et des particules solides, en transmettent l'action jusque dans les profondeurs d'une masse pulvérulente; tandis qu'en l'absence de l'eau les particules de cette masse sont atteintes seulement à leur surface extérieure, et suivant des directions limitées par l'action directe des rayons parallèles du Soleil.

La décomposition de l'oxyde mercurique se produit également, comme on sait, sous l'influence de la chaleur, mais à une température voisine de l'ébullition du mercure. Elle est endothermique :

$$HgO \text{ jaune ou rouge} = Hg + O \ldots\ldots \quad -21^{Cal},5$$

mais cette décomposition ne peut servir à mesurer les énergies photochimiques, en raison de l'état solide de cet oxyde, qui limite la réaction à la surface de la masse, ainsi qu'il a été dit plus haut.

5. L'*oxyde mercureux noir* (préparé avec l'acétate mercureux et la potasse, puis lavé avec soin) a été placé tout humide dans un tube vide, scellé et exposé au soleil pendant un mois (mai 1898); il a jauni par places et fourni une petite quantité de mercure libre. Production de gaz nulle.

6. L'*oxyde puce de plomb* a été placé dans un tube où l'on a fait le vide et on l'a exposé au soleil un mois. On n'a pas observé de gaz, ni de décomposition apparente; contrairement aux assertions des anciens auteurs, qui auront sans doute opéré avec une lentille. Cette observation s'applique aussi à l'expérience suivante.

7 et 8. *Oxyde d'argent :* un échantillon sec et un échantillon humide ont été déposés dans deux tubes de verre que l'on a scellés après y avoir fait le vide. Un mois; soleil (mai 1898). Pas trace de gaz.

Les *chlorure, bromure, iodure mercuriques* purs, $HgCl^2$, $HgBr^2$, HgI^2, secs ou humides, exposés à la lu-



mière solaire en tubes scellés, du 26 mars au 28 mai 1898, sont demeurés inaltérés. La réduction de ces sels a cependant été souvent observée dans les préparations pharmaceutiques; mais elle doit être attribuée à la présence et à l'action réductrice des matières organiques.

C'est ce que j'ai d'ailleurs constaté directement, en opérant avec l'acétate mercurique et l'acétate mercureux, placés dans des tubes vides, scellés et exposés au soleil, du 11 mai au 17 juin 1898. J'ai opéré simultanément avec chacun de ces deux sels, pris sec et pris humide. Dans tous les cas, le sel a noirci à sa surface, la partie recouverte demeurant blanche, et il s'est dégagé un peu d'acide carbonique; la dose de gaz étant plus forte avec le sel humide qu'avec le sel sec.

Ce sont là des réactions exothermiques, attribuables à l'action oxydante des sels et sur lesquelles il n'y a pas lieu de nous étendre davantage.

VII. — *Action de la lumière sur les sels haloïdes d'argent.*

Cette action a été le point de départ de la Photographie; aussi a-t-elle donné lieu à une multitude d'observations intéressantes, mais qui laissent subsister diverses obscurités, au point de vue de la théorie.

Je rappellerai les faits suivants, bien connus d'ailleurs et que j'ai spécialement reproduits, en y ajoutant quelques commentaires au point de vue du présent Mémoire.

Le chlorure d'argent sec, préparé dans une chambre noire, est blanc; mais il noircit à la lumière, en dégageant du chlore gazeux, et en formant, soit de l'argent métallique, soit un sous-chlorure. La réaction est endothermique dans les deux cas, à peu près avec la même valeur :

$$AgCl = Ag + Cl \text{ gaz, absorbée} \ldots\ldots \quad -29^{Cal}$$
$$2AgCl = Ag^2Cl + Cl \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -28^{Cal},5$$

Mais le chlore observé ne représente qu'une fraction du chlore réellement mis en liberté par l'action de la lumière dans le cours de l'expérience; attendu que cet élément tend continuellement à se recombiner, tant avec l'argent qu'avec le sous-chlorure d'argent. Cette action exothermique s'exerce pendant les intervalles d'obscurité et de faible action lumineuse. Les surfaces éclairées varient d'ailleurs avec les heures du jour, qui changent la direction des rayons lumineux. Dès lors, le chlore obtenu représente la différence entre les actions contraires de la lumière et des affinités chimiques, actions exercées avec des vitesses inégales, qui dépendent de l'intensité variable des radiations lumineuses, ainsi que de l'étendue, de la couleur et du caractère des surfaces solides : je veux dire tant du chlorure primitif que de l'argent et du sous-chlorure, résultant de sa décomposition. Les actions lumineuses sont ainsi opposées à la tension (également variable) du chlore qui se dégage et qui demeure en contact avec les mêmes surfaces. De tels effets ne sauraient donner lieu à un équilibre permanent.

Le chlorure d'argent, placé sous une couche d'eau dans un tube scellé et exposé au soleil, se décompose également; au bout d'un certain temps on ne retrouve pas de chlore libre, mais, à la place, de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, comme je l'ai vérifié,

$$2AgCl + nH^2O = Ag^2 + O + 2\left(HCl, \frac{n-1}{2}H^2O\right), \text{ absorbe} \ldots\ldots \quad -48^{Cal},2$$

Cette réaction est endothermique, comme la précédente; elle est également réversible sous l'influence du temps, l'argent étant susceptible d'être attaqué peu à peu par la réaction simultanée de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, réaction inverse et exothermique.

En raison de ces circonstances, aussi bien que de l'état

solide du corps mis en expérience, on ne saurait employer la décomposition du chlorure d'argent, sec ou humide, pour mesurer les énergies photochimiques.

D'après l'ensemble de ces observations :

1° La mesure des énergies lumineuses transformables en énergies chimiques doit être obtenue par l'étude des réactions endothermiques; ce qui exclut les phénomènes d'oxydation ou de combinaison, susceptibles de dégager de la chaleur.

2° Ces réactions ne doivent être réversibles, ni sous l'influence de la lumière, ni sous l'influence seule des affinités chimiques, agissant à la température ordinaire; comme il arrive pour le chlore séparé du chlorure d'argent sous l'influence de la lumière, ce chlore tendant continuellement à se recombiner à l'argent. Au contraire, la décomposition de l'acide iodique en iode et oxygène; celle de l'oxyde de mercure en métal et oxygène; celle de l'acide azotique en peroxyde d'azote, oxygène et eau, peuvent être employées. Celle de l'acide iodhydrique gazeux offre un caractère incertain, au point de vue thermochimique.

3° Cette mesure s'applique seulement à l'effet des radiations absorbables par le corps décomposé, radiations spéciales suivant chaque substance mise en expérience, et qui réclament dès lors une étude individuelle.

4° Les effets chimiques produits par l'action de la lumière pendant un certain temps ne sauraient être ajoutés, de façon à permettre d'en faire la sommation, que si l'on opère sur des systèmes fluides, tels que des gaz ou des liquides, et donnant naissance à des produits également fluides. En effet, en raison des courants qui s'établissent dans de pareils systèmes, l'état fluide permet à toutes les parties de la matière de venir successivement en contact avec la surface où s'exercent les actions lumineuses.

Dans ces conditions mêmes, il est nécessaire de tenir compte de l'action absorbante exercée sur les rayons efficaces, tant par les enveloppes (verre) que par les couches gazeuses ou liquides, successivement traversées par les rayons lumineux. C'est alors seulement qu'il y aura lieu de totaliser les actions actinométriques, exercées pendant le même temps, et de les comparer avec la somme des énergies chimiques répondant aux réactions que la lumière aura provoquées.

5° Les systèmes solides sont impropres à la mesure des énergies photochimiques, parce que l'action ne s'exerce qu'à leur surface; les particules décomposées protégeant le reste de la masse. Cependant, en opérant avec des systèmes imbibés par un liquide, ce dernier peut donner lieu à des réflexions et réfractions qui propagent l'action; mais on ne saurait atteindre ainsi à une répartition uniforme des énergies lumineuses.

6° Comparons l'action chimique des radiations lumineuses à l'action chimique de l'échauffement. L'action photochimique est analogue à cette dernière dans la plupart des cas; mais elle se produit à une température plus basse, susceptible de donner lieu à des composés qui seraient instables à une plus haute température. En outre, les réactions produites par la lumière ne sont pas toujours réversibles, ni sous l'influence même de la lumière, ni sous l'influence des affinités directes : quoique celles-ci puissent donner lieu, dans certains cas, à des équilibres d'un caractère tout particulier. Enfin et surtout toute décomposition peut être effectuée en principe par l'acte de l'échauffement; tandis que l'acte de l'illumination développe seulement certaines réactions chimiques; les réactions photochimiques mêmes dépendent de l'espèce des radiations, toutes n'étant pas également efficaces.

Ces observations mettent en évidence les conditions d'opposition et d'équivalence entre les actions chimiques

et les actions lumineuses, conditions à la fois analogues et dissemblables avec les conditions d'opposition et d'équivalence entre les actions chimiques et les actions pyrogénées, aussi bien qu'entre les actions chimiques et les actions déterminées par l'effluve électrique. Je poursuis l'étude approfondie et la comparaison des effets chimiques développés sous l'influence de ces différentes énergies.

ÉTUDE DE L'ACTION QU'EXERCENT QUELQUES ACIDES SUR L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES;

Par M. P. CHRÉTIEN.

INTRODUCTION.

Découvert simultanément par Davy et Gay-Lussac en 1813, l'acide iodique fut étudié l'année suivante par Davy ([1]) qui fit connaître quelques-unes de ses propriétés, entre autres celle qu'il possède de pouvoir se combiner à d'autres acides.

Les résultats de Davy furent en partie contredits en 1832 par Sérullas ([2]); ce dernier montra que l'acide iodique peut donner plusieurs sels acides, les biiodates et les triiodates, propriété singulière que l'on rencontre rarement chez les acides des métalloïdes; il étudia également l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur l'iodate neutre de potassium.

En 1843 et 1844, Millon ([3]) publia deux Mémoires sur

([1]) Davy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XCVI.
([2]) Sérullas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIII-XLV.
([3]) Millon, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. IX et t. XII.

l'acide iodique ; dans le premier, il indiqua la préparation de cet acide telle qu'elle est employée encore aujourd'hui ; dans le second, il étudia tout particulièrement l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et parvint à des résultats qui seront discutés dans le cours de ce Travail.

Enfin, en 1870, M. Ditte (1) publiait son Mémoire sur l'acide iodique et les iodates.

L'étude des combinaisons que peut donner cet acide avec d'autres acides a été à peu près complètement laissée de côté dans ces différents Travaux, si l'on en excepte l'un des Mémoires de Millon. Depuis, quelques auteurs se sont occupés de la question.

D'après Kaemmerer (2) le gaz sulfureux attaque à 100° l'anhydride iodique pulvérisé en donnant d'abord un anhydride mixte, l'anhydride sulfo-iodique $5I^2O^5,SO^3$ qui forme une masse cristalline grenue, jaune clair, très instable, que l'eau décompose immédiatement en mettant de l'iode en liberté ; si l'anhydride sulfureux continue à agir sur cette combinaison, il se dégage de l'iode et l'on obtient l'oxyde I^3O^{13}.

En 1889, M. Lescœur (3) étudie l'action de l'acide azotique sur l'acide iodique. En dissolvant ce dernier acide dans l'acide azotique concentré, il obtient des cristaux aplatis, formés de lames trapézoïdales, différents par l'aspect et la composition de l'acide iodique monohydraté. C'est, d'après l'auteur, de l'anhydride iodique cristallisé.

Les acides de concentration intermédiaire laissent cristalliser des produits qui semblent correspondre à un degré d'hydratation intermédiaire, mais les caractères des cristaux ainsi obtenus ne présentent aucune fixité. Au début

(1) Ditte, *Thèse*.

(2) Kaemmerer, *Journal für prakt. Chem.*, t. LXXXIII.

(3) Lescœur, *Bull. Soc. chim.*, 1er sem. 1889.

de la cristallisation et à froid, leur composition et leur aspect les rapprochent de l'acide monohydraté; le composé qui se forme à la fin de la cristallisation ou à chaud se rapproche au contraire de l'acide anhydre. Ces produits semblent donc être des mélanges.

Certains acides métalliques se combinent à l'acide iodique.

M. Ditte [1] a fait connaître ses combinaisons avec l'acide vanadique. Cet acide, chauffé avec une dissolution concentrée d'acide iodique, se change en paillettes nacrées, chatoyantes, peu solubles dans l'acide iodique concentré. Desséchés, ces cristaux deviennent jaune clair et contiennent $V^2O^5, I^2O^5, 5H^2O$. En solution étendue dans l'eau, ce corps se décompose, lorsqu'on le chauffe, et donne un dépôt floconneux d'acide vanadique. Le liquide où les cristaux précédents ont pris naissance est rouge et contient encore de l'acide vanadique; il dépose des paillettes nacrées jaune d'or du composé $2V^2O^5, 3I^2O^5, 28H^2O$.

Une solution de biiodate d'ammonium dissout à chaud une petite quantité d'acide vanadique; elle devient jaune et dépose des paillettes d'un jaune un peu orangé, très solubles dans l'eau; c'est un sel de composition

$$2V^2O^5, 6I^2O^5, 3(AzH^4)^2O, 20H^2O.$$

L'existence de l'acide chromo-iodique et des chromo-iodates a été signalée par M. Berg [2].

Ces sels se forment quand on ajoute de l'acide iodique à la solution d'un bichromate ou de l'acide chromique à la solution d'un iodate. Ils subissent, de la part de l'eau, une action décomposante limitée et empêchée par la présence d'un excès d'acide chromique qui permet d'obtenir les chromo-iodates cristallisés. La dissolution de ces sels est

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIII; 1888.
(2) BERG, *Comptes rendus*, t. CIV.

acide et donne, en présence des alcalis ou des carbonates alcalins, un mélange de chromate et d'iodate.

L'acide chromo-iodique, obtenu par union directe des deux acides, est une masse cristalline rouge rubis, déliquescente, ayant une composition représentée par la formule $I^2O^5, 2CrO^3, 5H^2O$.

Les chromo-iodates alcalins, de magnésium, de cobalt, de nickel, de cuivre et d'argent ont été également préparés et décrits par M. Berg.

Enfin, dans un Mémoire dont j'ai eu connaissance au cours de ce Travail, M. Blomstrand (1) a indiqué que l'acide iodique pouvait se combiner à l'acide molybdique et à l'acide tungstique. Dans les deux Chapitres consacrés à l'étude de l'action qu'exercent ces deux acides sur l'acide iodique et les iodates, j'aurai l'occasion de revenir avec plus de détails sur les résultats obtenus par M. Blomstrand.

Le présent Travail a été commencé et continué en partie au laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, les conseils et les bienveillants encouragements de M. Ditte m'ont permis de poursuivre ces recherches; je prie ce Maître dévoué de vouloir bien accepter l'hommage de ma profonde reconnaissance.

J'adresserai également mes remercîments les plus sincères à M. E. Péchard, chargé d'un cours à la Faculté. Appelé dans son service, comme préparateur, au cours de ce Travail, je ne saurais oublier que sa bienveillance et ses conseils éclairés m'ont permis d'achever mes études dans les conditions les plus favorables.

L'exposé qui va suivre sera divisé en quatre Chapitres, à savoir :

Chapitre I : Action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et les iodates.

---

(1) BLOMSTRAND, *Journal für prakt. Chem.*, t. XL.

Chapitre II : Action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique.

Chapitre III : Action de l'acide molybdique sur l'acide iodique et les iodates.

Chapitre IV : Action de l'acide métatungstique sur l'acide iodique et les iodates.

Avant de développer ces quatre sujets différents, je passerai en revue les différentes méthodes qui permettent de doser l'acide iodique et j'indiquerai celle dont je me suis constamment servi au cours de ce Travail.

Le gaz sulfureux réduit l'acide iodique et donne de l'acide iodhydrique : l'iode peut ainsi être précipité à l'état d'iodure d'argent et pesé ; l'oxygène est ensuite calculé. Ce procédé ne s'applique guère qu'aux composés solubles.

L'acide iodique a été quelquefois précipité à l'état d'iodate d'argent; ce dernier, traité par l'acide chlorhydrique, donne du chlorure d'argent que l'on pèse et du poids de l'argent on déduit celui de l'acide iodique. Applicable seulement aux combinaisons solubles dans l'eau, cette méthode donne généralement des résultats un peu faibles, l'iodate d'argent n'étant pas complètement insoluble.

La méthode décrite par M. Ditte ([1]) s'applique à toutes les combinaisons de l'acide iodique, solubles ou insolubles.

Elle consiste à doser l'iode de l'acide iodique à l'état d'iodure d'argent et s'appuie sur cette propriété commune à tous les iodates, savoir : leur décomposition complète sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de zinc. L'iode s'unit au zinc en donnant un iodure très soluble, facile à transformer en iodure d'argent.

Cette décomposition doit être faite dans un appareil fermé, tout en verre. On prend une quantité connue du corps à analyser réduit en poudre fine et on l'introduit dans un petit ballon de verre de 250^{cc} environ. Le col de

---

([1]) *Loc. cit.*

ce ballon est fermé par un bouchon de verre rodé et creux s'y adaptant très exactement et portant lui-même deux tubulures. Dans l'une s'engage un tube de verre qui descend presque au fond du ballon et se recourbe à sa partie supérieure en une branche horizontale à laquelle on peut adapter un caoutchouc. Un robinet de verre est adapté à 12^{cm} environ de la courbure. La deuxième tubulure porte un tube à dégagement qui se rend dans un vase contenant une dissolution de nitrate d'argent additionnée d'acide azotique. Le ballon peut être chauffé au moyen d'un brûleur de Bunsen. Le robinet est destiné à faire passer, à un moment donné, dans l'appareil un courant d'anhydride carbonique complètement débarrassé d'acide chlorhydrique.

Après avoir introduit, dans le ballon, la matière à analyser, on y ajoute un grand excès de zinc en grenaille, on remplit d'eau jusqu'aux deux tiers ; on verse quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on adapte le bouchon muni des deux tubulures. La réaction commence de suite, la liqueur se colore par de l'iode, et de l'hydrogène se dégage en traversant le nitrate d'argent du dernier vase. La décomposition continue lentement, un peu d'iode volatilisé se dépose dans le col du ballon, tandis que presque tout ce corps, au contact de la liqueur avec grand excès de zinc, se dissout à l'état d'iodure. On ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique, l'iodate se décompose peu à peu et la réaction est complète au bout de deux heures environ. On porte alors à l'ébullition, en faisant arriver le courant d'anhydride carbonique. Une petite quantité d'iode est entraînée dans le tube abducteur et celui-ci, complètement lavé par la vapeur d'eau qui y passe et s'y condense d'abord, se dépouille de tout l'iode qu'il peut renfermer et qui, se rendant dans la dissolution d'azotate d'argent, y reste à l'état d'iodure.

Après refroidissement de l'appareil, on lave convena-

blement le zinc et l'on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée du ballon ; à cette liqueur on ajoute celle du vase renfermant le nitrate d'argent, les eaux de lavage de celui-ci, puis on ajoute du nitrate d'argent en excès. En faisant bouillir, on facilite la réunion de l'iodure d'argent et la dissolution du sulfate.

Cette méthode, extrêmement précise et tout à fait générale, est un peu longue; elle exige des manipulations délicates et conduit au dosage de l'iode seul, l'oxygène devant être calculé. J'ai été amené à lui en substituer une autre, qui n'en est qu'une modification, et qui jouit du double avantage d'être extrêmement rapide et de conduire au dosage simultané de l'iode et de l'oxygène, ces deux dosages se contrôlant l'un l'autre, ce qui, du même coup, permet une vérification précieuse.

Méthode d'analyse.

Elle est basée sur la réduction complète de l'acide iodique par un excès d'acide oxalique en présence de l'acide sulfurique.

La matière à analyser est introduite dans un matras en verre de 250^{cc}, muni d'un bouchon en verre exactement rodé sur son col. Ce bouchon, semblable à celui d'un flacon de Durand, porte en son centre un tube de sûreté descendant au fond du matras, et latéralement un tube de dégagement incliné à 45° vers le bas. Celui-ci peut être relié, au moyen d'un bon raccord en caoutchouc, avec le tube central, incliné également à 45°, d'un flacon laveur de Durand placé dans un bain d'eau froide et contenant une dissolution d'iodure de potassium au dixième. Le bouchon de ce flacon porte latéralement un tube de dégagement recourbé à angle droit vers le bas qui plonge dans un petit flacon laveur ouvert, contenant également de l'iodure de potassium.

La matière à analyser étant introduite dans le matras on ajoute de l'eau, puis un poids d'acide oxalique déterminé et tel qu'il soit environ le double de celui qui sera nécessaire pour la réduction complète de l'acide iodique. La liqueur ainsi obtenue est très fortement acidulée avec de l'acide sulfurique pur.

On fait alors arriver dans le matras un courant d'hydrogène complètement exempt d'acide chlorhydrique, et l'on chauffe. Quand la liqueur entre en ébullition, la réduction commence, de l'iode est mis en liberté et distille dans le courant d'hydrogène et de vapeur d'eau, celle-ci lave constamment le tube à dégagement et l'iode vient se dissoudre dans l'iodure de potassium refroidi; l'excès de gaz se dégage en entraînant des traces d'iode qui sont retenues par l'iodure de potassium du dernier flacon laveur.

Au bout de vingt minutes, la réduction est complète, le liquide du matras devient complètement incolore; on laisse refroidir en maintenant le courant d'hydrogène.

Le flacon laveur de Durand est débouché, le tube qui plonge dans ce flacon est lavé et l'eau de lavage réunie à la dissolution d'iode à laquelle on ajoute également le liquide du dernier flacon laveur et ses eaux de lavage.

Le dosage de l'iode est effectué immédiatement, dans le flacon même, au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium.

Le liquide incolore qui reste dans le matras contient l'excès d'acide oxalique et de l'acide sulfurique; une solution titrée de permanganate de potassium permet de doser immédiatement cet excès d'acide oxalique et, partant, la quantité de cet acide qui a été nécessaire pour réduire l'acide iodique. On obtient ainsi le dosage de l'oxygène qui était uni à l'iode dans l'acide iodique, et les deux poids obtenus doivent être entre eux dans le même rapport que les poids d'une molécule d'iode et de cinq atomes d'oxygène si les opérations ont été bien faites. L'expé-

rience donne constamment une vérification très nette du principe de cette méthode.

Pratiquement, on opère très simplement de la façon suivante : On dissout, d'une part, 20^{gr} d'acide oxalique dans 1^{lit} d'eau et l'on prépare une solution correspondante de permanganate de potassium en dissolvant $10^{gr},031$ de ce sel dans 1^{lit} d'eau. La correspondance de ces deux liqueurs est vérifiée et l'on titre exactement la solution de permanganate en déterminant la quantité de fer qu'un centimètre cube de cette solution est capable de peroxyder, en suivant la marche habituelle.

Le poids d'anhydride iodique à réduire ne dépassant jamais $0^{gr},3$, on aura deux burettes de 50^{cc}, l'une contenant la solution d'acide oxalique, l'autre le permanganate. Au moyen de la première, on verse au début 50^{cc} d'acide oxalique dans le matras; puis, la réduction terminée, au moyen de la seconde burette, on ajoute du permanganate jusqu'à ce que la coloration rose soit obtenue. Du volume de la burette (50^{cc}) on retranche le volume lu dans cette opération, et le nombre obtenu, multiplié par le titre en oxygène de la liqueur de permanganate, donne immédiatement le poids de l'oxygène de l'acide iodique.

Le calcul de l'oxygène, d'après le poids d'iode, permet une vérification immédiate.

Ainsi que je l'ai déjà fait observer, cette méthode exige un excès d'acide oxalique, sinon la réduction de l'acide iodique s'achève très difficilement, et la liqueur du matras ne se décolore jamais complètement; l'opération doit être effectuée en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. Ainsi conduite, elle donne d'excellents résultats et n'exige guère que trente à quarante minutes pour faire un dosage complet d'acide iodique. Elle est très générale, mais souffre cependant une exception. Lorsque la matière à analyser contient de l'argent, la réduction s'effectue mal, l'iode ne se dégage pas et reste dans le matras à l'état

d'iodure d'argent; dans la liqueur reste toujours de l'iodate d'argent non réduit, on est obligé, dans ce cas, d'avoir recours à la méthode plus générale de M. Ditte ([1]).

CHAPITRE I.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

En 1813, Davy ([2]), dans son Mémoire sur l'acide iodique, admet la combinaison de cet acide avec l'acide sulfurique; mais les résultats auxquels était arrivé Davy furent contredits par Sérullas ([3]) en 1832. Ce chimiste montra que, si l'on fait agir l'acide sulfurique sur un iodate, cet acide s'empare d'une partie de la base du sel et donne un iodate acide dans le cas où ce dernier peut se produire : c'est ainsi qu'il prépare le triiodate de potassium; dans le but de vérifier l'assertion de Davy, Sérullas chercha de plus « si en concentrant la dissolution d'iodate neutre de potassium, à laquelle de l'acide sulfurique aurait été ajouté, on pourrait obtenir des composés salins où se trouveraient les deux acides en proportions constantes ». Il essaya d'abord de dissoudre et chauffer ensemble de l'iodate de potassium, neutre ou acide, avec du sulfate de potassium, en aiguisant fortement la liqueur avec de l'acide sulfurique; mais il ne reconnut pas par ce moyen, d'une manière positive, l'existence de la combinaison qu'on supposait devoir se produire. Il montra toutefois qu'on peut obtenir une combinaison de sulfate et d'iodate de potassium. En concentrant jusqu'à un certain point les eaux-mères desquelles on a retiré le triiodate de

([1]) Cette méthode simple a été imaginée et vérifiée par M. Péchard et moi au cours de ce travail.

([2]) DAVY, *loc. cit.*

([3]) SÉRULLAS, *loc. cit.*

potassium, il se forme des cristaux transparents, très réguliers, que Sérullas considère comme une combinaison de bisulfate et de biiodate

$$2SO^3, K^2O, H^2O + 2I^2O^5, K^2O, H^2O.$$

Si l'on dissout ce sulfo-iodate de potassium dans l'eau, il abandonne par la cristallisation du biiodate pur, et la liqueur acide, évaporée à siccité, laisse un résidu de sulfate acide.

Millon [1] vérifia plus tard l'exactitude de la découverte de Sérullas, mais il préféra attribuer, au sulfo-iodate de potassium, la formule $SO^4K^2 + I^2O^5, H^2O$.

Enfin, plus récemment, M. Blomstrand [2] préparait le même sulfo-iodate en faisant cristalliser une dissolution en proportions convenables de biiodate et de bisulfate de potassium.

L'existence des sulfo-iodates est donc établie, en ce qui concerne du moins les sels de potassium et d'ammonium; quant au sulfo-iodate de sodium, il n'existe pas, il n'a jamais pu être préparé. Il y a là une différence marquée entre le potassium et l'ammonium, d'une part, et le sodium, d'autre part, différence que l'on retrouve à propos des iodates acides et que je signale ici, parce que, dans la suite de ce Mémoire, j'aurai à indiquer une différence du même genre à propos de l'action qu'exerce l'acide métatungstique sur les iodates.

Les sulfo-iodates ne sont pas les sels d'un acide complexe, mais bien des sels doubles; l'acide iodique ne se combine pas à l'acide sulfurique.

Millon [3] avait cru obtenir une combinaison de ces deux acides. La dissolution de l'acide iodique dans l'acide

---

(1) MILLON, *loc. cit.*

(2) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

(3) MILLON, *Annales*, t. XII, 1844.

sulfurique concentré lui donnait une matière blanche qui, desséchée sur de la brique, présenta la composition $3SO^4H^2, I^2O^5, H^2O$. Millon ajoute, cependant, que l'acide iodique pourrait bien être anhydre. De l'acide sulfurique contenant 3 molécules d'eau lui donnait un autre composé qu'il représentait par la formule

$$3(SO^3.3H^2O), I^2O^5.H^2O.$$

Enfin, l'acide sulfurique contenant 5 molécules d'eau lui permettait d'obtenir un produit ne contenant plus du tout d'acide sulfurique et représentant un nouvel hydrate de l'acide iodique $3I^2O^5, H^2O$.

Poussant plus loin cette étude, Millon continua à chauffer la dissolution sulfurique de l'acide iodique et constata que, bientôt, ce dernier subit une réduction ; de l'oxygène se dégage d'abord seul, puis un mélange d'oxygène et de vapeur d'iode; en même temps, la liqueur devient jaune, puis brune; par refroidissement, elle laisse déposer des substances solides plus ou moins jaunes, quelquefois cristallines, le plus souvent amorphes, et Millon chercha à séparer et à caractériser un grand nombre de ces produits d'après le temps qu'avait duré le dégagement d'oxygène.

Il décrivit deux substances cristallisées : la première était obtenue en arrêtant la réduction après avoir fait dégager quelques bulles d'oxygène seulement; au sein même de l'acide sulfurique bouillant, se déposèrent bientôt des lamelles abondantes d'un jaune de soufre; Millon leur attribua la composition $SO^3, H^2O, I^2O^4 + 4I^2O^5$.

En maintenant le dégagement d'oxygène pendant sept à huit minutes, il se forma des cristaux, d'un jaune un peu plus foncé, d'un autre composé $SO^3, H^2O, I^2O^4 + 2I^2O^5$.

Ces deux substances se décomposaient au contact de l'air humide, de l'eau et de l'alcool, en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique.

En poussant plus loin l'action réductrice, laissant l'oxygène se dégager plus ou moins longtemps, soit seul, soit mélangé de vapeurs d'iode, Millon obtint encore une foule de substances amorphes auxquelles il attribua les formules les plus compliquées.

Il distinguait trois phases dans la réduction de l'acide iodique et résumait ses résultats dans le Tableau suivant :

Première phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	1° $3(SO^3, H^2O) + I^2O^5, H^2O$; 2° Combinaisons de SO^3, H^2O et de I^2O^5 renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente ;
Acide sulfurique à 3 équivalents d'eau	3° $3(SO^3, 3H^2O) + I^2O^5, H^2O$; 4° Combinaisons de $SO^3, 3H^2O$ et de I^2O^5, H^2O renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente.
Acide sulfurique à 5 équivalents d'eau	$3I^2O^5, H^2O$.

Deuxième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	1° $4I^2O^5 + I^2O^4 + SO^3, H^2O$; 2° $2I^2O^5 + I^2O^4 + SO^3, H^2O$.

Troisième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau	1° $I^2O^4 + 2SO^3, H^2O$; 2° Combinaisons de I^2O^4 et SO^3, H^2O renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente ; 3° $I^5O^{19} + 10(SO^3, H^2O)$; 4° Combinaisons de SO^3, H^2O et de I^5O^{19} renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente.

Ces produits nombreux n'étaient pas, d'ailleurs, d'après Millon, les seuls qui pussent se produire : il y ajoutait des composés encore plus complexes résultant de la combinaison entre eux de deux des produits précédents ; c'était,

par exemple, un corps de composition

$$(2I^2O^5 + I^2O^4 + SO^3, H^2O) + (I^2O^4 + 2SO^3, H^2O).$$

J'ai énoncé succinctement ces résultats afin de montrer dans quel état de complexité Millon avait laissé cette question.

J'ai essayé d'en reprendre l'étude, bien qu'elle soit des plus délicates. Je me suis efforcé d'établir des distinctions précises entre les différentes phases de cette action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique et de fournir des analyses très complètes des produits qui y prennent naissance. Je vais exposer les résultats auxquels je suis arrivé.

L'expérience montre que l'acide sulfurique peut simplement dissoudre l'acide iodique, que cette dissolution peut ensuite, sous l'action de la chaleur, dégager de l'oxygène sans vapeurs d'iode apparentes; qu'à un certain moment, enfin, les vapeurs violettes apparaissent et que, à partir de cet instant, la liqueur devient brune; ce sont là trois phases bien distinctes dont je ferai successivement l'étude.

Première phase. — A 200°, l'acide sulfurique concentré dissout environ le dixième de son poids d'acide iodique. Pour effectuer cette dissolution, on pulvérise finement ce dernier acide, on le place dans un matras en verre et l'on ajoute dix fois son poids d'acide sulfurique; on chauffe ensuite au bain de sable jusqu'à ce que la température du liquide se maintienne aux environs de 200°. En agitant de temps en temps, l'acide iodique se dissout peu à peu. Cependant, cette dissolution ne s'effectue jamais sans qu'il y ait dégagement de quelques bulles d'oxygène, et la liqueur, qui est devenue légèrement jaune, laisse déposer par refroidissement des cristaux légèrement teintés de la même couleur. Afin d'éviter cette coloration, due à un commencement de réduction, le liquide aussitôt retiré du feu a été transvasé rapidement dans une capsule de porce-

laine contenant 5^{cc} à 6^{cc} d'acide azotique monohydraté; dans ces conditions, on obtient des cristaux parfaitement incolores.

Ce sont des lamelles très minces, constamment enchevêtrées les unes dans les autres, de façon à former des cristaux un peu plus épais, mais chez lesquels on distingue nettement, au microscope, la superposition de plusieurs autres cristaux; ils agissent très vivement sur la lumière polarisée.

Desséchés sur de la porcelaine dégourdie, ils perdent une grande partie de l'acide sulfurique qui les imprègne, mais il en reste encore des quantités notables, principalement entre les lamelles accolées les unes sur les autres; ils contiennent, dans ces conditions, 97 à 98 pour 100 d'anhydride iodique, mais le reste n'est pas de l'eau, c'est de l'acide sulfurique.

Pour vérifier ce fait, j'ai dosé exactement, de la façon suivante, la quantité d'eau que contiennent ces cristaux :

La matière étudiée était calcinée au rouge sombre au contact de la litharge; dans ces conditions, l'iode, l'oxygène et l'eau se dégagent, l'acide sulfurique se combine à la litharge pour donner du sulfate de plomb. L'opération était faite de la façon suivante :

Dans un tube de verre, placé sur une grille à analyse, on a introduit une colonne de cuivre en tournure destinée à retenir l'iode, puis, en deçà, une colonne de litharge; l'extrémité garnie de cuivre a été reliée à des tubes à ponce sulfurique et l'autre extrémité à un appareil producteur d'anhydride carbonique parfaitement sec. Le tube étant débarrassé de toute trace d'eau, on introduisait la matière au contact de la litharge, on faisait passer bulle à bulle le courant d'anhydride carbonique sec et, peu à peu, le tube était porté au rouge sombre. L'eau seule était entraînée dans des tubes à ponce sulfurique où elle se condensait et pouvait être pesée.

Cette méthode, très commode pour doser l'eau dans les combinaisons de l'acide iodique, a été constamment employée au cours de ce Travail.

Dans le cas actuel, j'ai opéré sur des cristaux qui donnaient à l'analyse 97,74 pour 100 d'anhydride iodique; le dosage de l'eau a donné les résultats suivants :

		Pour 100.
Matière	$2^{gr},536$	»
Poids d'eau......	$0^{gr},0105$	0,41

Or, si la substance étudiée n'est qu'un mélange d'anhydride iodique et d'acide sulfurique SO^4H^2, elle contient 2,26 pour 100 de ce dernier acide, et à ce poids d'acide correspond exactement 0,41 pour 100 d'eau; ce nombre est identique avec celui qui a été trouvé dans le dosage précédent.

Cet acide sulfurique interposé est très difficile à enlever; le mieux, pour y arriver, est de pulvériser les cristaux, puis d'essorer de nouveau entre deux plaques de porcelaine poreuse; on arrive ainsi à obtenir une poussière cristalline bien sèche, qui ne contient plus que des traces d'acide sulfurique.

Les cristaux précédents ainsi traités ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.		II.		Calculé pour I^2O^5.	
I^2O^5...	99,6	I....	75,68	99,51	76,05	100
		O...	23,83		23,95	

Ils ne contiennent donc pas d'acide sulfurique combiné : ce sont des cristaux d'anhydride iodique identiques avec ceux qu'avait obtenus M. Lescœur (1) par l'action de l'acide azotique concentré.

(1) LESCŒUR, *loc. cit.*

L'acide sulfurique moins concentré a sur l'acide iodique une action absolument analogue; de l'acide contenant de 4 à 5 molécules d'eau dissout plus facilement l'acide iodique que l'acide concentré, mais les cristaux qui se déposent par refroidissement sont ici bien différents; ce sont de tout petits cristaux ayant un aspect chatoyant, que l'on voit souvent se former dans la préparation de l'acide iodique, soit en liqueur très concentrée, soit en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Ce sont des cristaux d'un nouvel hydrate $2I^2O^5, H^2O$ ainsi que le montrent les résultats suivants :

			Calculé.	
I.........	74,02	97,15	74,05	97,37
O........	23,13		23,32	
H^2O		2,53		2,63
		99,68		100,00

Cet hydrate, dont l'existence a été jusqu'ici contestée, serait l'hydrate correspondant aux biiodates; j'indiquerai plus loin un autre moyen de l'obtenir.

Tels sont les résultats auxquels m'a conduit, dans ce que j'ai appelé sa première phase, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique.

Lorsqu'on pousse plus loin l'action de la chaleur, les résultats sont tout différents. A une température de 250°-260°, la dissolution sulfurique de l'acide iodique se décompose; il se produit tout d'un coup un dégagement très vif d'oxygène qui se maintient pendant quelque temps sans qu'on aperçoive de vapeurs d'iode; en même temps la liqueur prend une belle teinte jaune. Si, pendant la réduction ainsi limitée entre le moment où commence le dégagement d'oxygène et celui où apparaissent les vapeurs d'iode, on cesse de chauffer, la liqueur en se refroidissant laisse déposer des substances jaunes quelquefois cristal-

lisées, mais souvent amorphes; ces produits, même s'ils sont cristallisés, ont des compositions qui varient beaucoup de l'un à l'autre, ainsi que je le montrerai plus loin. Quoi qu'il en soit, tous jouissent de la propriété suivante : au contact de l'eau ils se décomposent brusquement en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique. On sait, d'autre part, qu'en faisant agir l'oxygène ozonisé sur la vapeur d'iode M. Ogier [1] a obtenu une poudre jaune subissant au contact de l'eau une décomposition analogue et dont la composition était celle de l'anhydride iodeux; il était donc naturel de chercher si, parmi les produits de la réduction de l'acide iodique en solution sulfurique, quelques-uns pourraient être caractérisés comme sous-oxydes de l'iode, soit libres, soit en combinaison avec l'acide sulfurique.

Or la décomposition de ces oxydes inférieurs au contact de l'eau, qui semble tout d'abord peu naturelle, peut s'expliquer : on peut admettre, et l'analyse permettra ensuite de le vérifier, que l'un quelconque de ces oxydes, l'anhydride iodeux par exemple, subit à froid au contact de l'eau la même décomposition que l'anhydride chloreux ou plutôt les chlorites à l'ébullition, et l'on aura la réaction

$$3\,I^2O^3 + H^2O = 2\,I^2O^5 + H^2I^2.$$

Mais l'acide iodhydrique ne pouvant exister en présence de l'acide iodique donnera

$$\frac{1}{5}\,I^2O^5 + H^2I^2 = \frac{6}{5}\,I^2 + H^2O,$$

d'où finalement

$$I^2O^3 = \frac{3}{5}\,I^2O^5 + \frac{2}{5}\,I^2,$$

c'est-à-dire que les poids de l'iode mis en liberté par l'eau

---

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 722.

et de l'iode de l'acide iodique formé seront dans le rapport $\frac{2}{3}$.

S'il s'agissait du peroxyde d'iode I^2O^4, on aurait, au contraire,

$$I^2O^4 = \frac{4}{5}I^2O^5 + \frac{1}{5}I^2,$$

et les deux poids d'iode seraient dans le rapport $\frac{1}{4}$.

On voit par ce qui précède que le dosage séparé de ces deux poids d'iode permettra de vérifier l'une des hypothèses précédentes et de caractériser un sous-oxyde d'iode; la mesure du rapport de l'iode total à l'oxygène sera une nouvelle confirmation des résultats obtenus.

La méthode d'analyse que j'ai précédemment décrite m'a permis de doser séparément l'iode mis en liberté par l'eau, l'iode de l'acide iodique et l'oxygène. La substance à analyser étant mise au contact de l'eau dans le matras de l'appareil, il suffit de faire bouillir pour distiller l'iode libre dans un courant de vapeur d'eau et d'hydrogène; recueilli dans la dissolution d'iodure de potassium, cet iode était dosé au moyen de la liqueur titrée d'hyposulfite de sodium; l'acide iodique étant resté en solution dans le matras, son dosage était fait ensuite comme il a été dit, et l'on obtenait du même coup le poids de l'iode et celui de l'oxygène.

En opérant comme il vient d'être dit, j'ai obtenu des résultats qui m'ont conduit à admettre que, dans la seconde phase de la réduction de l'acide iodique, il se produit du peroxyde d'iode et de l'anhydride iodeux dans la troisième.

Deuxième phase. — En poussant aussi loin que possible le dégagement d'oxygène sans toutefois atteindre la troisième phase, celle où il se dégage de l'iode, on peut obtenir des liqueurs jaunes qui, encore chaudes, laissent déposer une substance bien cristallisée. Quelquefois même, malgré le refroidissement, aucun dépôt ne se pro-

duit, mais alors il suffit de réchauffer la liqueur aux environs de 250° pour voir la cristallisation commencer, ensuite elle continue.

On obtient ainsi un corps bien cristallisé en paillettes jaunes, brillantes, plus denses que l'acide sulfurique et qui mises au contact de l'eau donnent de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique.

Ces paillettes ont été desséchées entre deux assiettes de porcelaine poreuse, dans une atmosphère sèche ; mais cela ne suffit pas pour enlever tout l'acide sulfurique qui les imprègne; pour y arriver on est obligé de vaporiser cet acide sulfurique à 200°; on chauffe le produit au bain d'huile, dans un tube de verre parcouru par un courant d'anhydride carbonique bien sec. Cette opération est très délicate, car, si la substance à dessécher subit le contact de l'air humide, il y a un commencement de décomposition, puis ensuite l'iode mis en liberté se volatilise et la composition est complètement changée. A la température indiquée la substance étudiée ne se décompose pas, un peu d'acide sulfurique est seul volatilisé.

Ainsi débarrassé de ses impuretés, ce composé a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	III.
I (mis en liberté par l'eau)..	13,47	13,76	13,58
I (de l'acide iodique)......	52,82	52,79	53,02
O......................	16,65	16,66	16,71
SO^3....................	13,92	13,54	13,95
H^2O....................	3,15	3,2	3,18
	100,01	99,85	100,42
Rapports des deux poids d'iode.....	0,255	0,261	0,256
Rapport de l'iode total à l'oxygène..	3,98	3,994	3,985

Ces nombres conduisent à admettre pour cette substance la composition représentée par la formule suivante :

$$2(SO^3, H^2O), 3I^2O^4,$$

pour laquelle le calcul donne en effet :

I (mis en liberté par l'eau)	13,25
I (de l'acide iodique)............	53,01
O..........................	16,7
SO^3.........................	13,91
H^2O.........................	3,13
	100,00

Rapport des deux poids d'iode................	0,250
Rapport de l'iode total à l'oxygène............	3,97

Ces deux derniers nombres étant caractéristiques pour le peroxyde d'iode, et l'expérience donnant constamment des nombres très voisins de ceux-ci, la substance qui vient d'être étudiée doit être considérée comme une combinaison de ce peroxyde d'iode avec l'acide sulfurique.

J'ai déjà eu l'occasion de dire que même à la température de 200° ce composé ne se détruit pas : il a donc une stabilité suffisante ponr prendre naissance dans les conditions de l'expérience.

Millon avait décrit deux composés ayant d'après lui pour composition $SO^3, H^2O, I^2O^4 + 4I^2O^5$ et $SO^3H^2O, I^2O^4 + 2I^2O^5$. On obtient en effet, dans cette phase de la réduction de l'acide iodique, des substances très bien cristallisées pour lesquelles ni le rapport du poids d'iode mis en liberté par l'eau au poids de l'iode de l'acide iodique formé, ni le rapport du poids de l'oxygène au poids de l'iode total ne permettent de les caractériser comme sous-oxydes de l'iode ; de là résulterait l'obligation d'admettre la combinaison de ces composés avec des proportions variables d'anhydride iodique, car il semble bien invraisemblable d'après leur constitution que les deux substances puissent cristalliser ensemble isomorphiquement.

Quoi qu'il en soit je n'ai pas retrouvé les composés décrits par Millon, mais j'en décrirai deux autres obtenus l'un au début l'autre vers la fin de la réduction.

Lorsqu'on arrête le dégagement de l'oxygène presque à son début, comme l'indique Millon, et qu'on laisse la liqueur se refroidir lentement, on voit vers 150° se former des cristaux qui sont de petites aiguilles groupées ensemble et d'un jaune très clair.

Cette matière subit au contact de l'eau une décomposition comme la précédente, mais donne très peu d'iode et peu d'acide sulfurique; je l'ai analysée après l'avoir desséchée simplement entre deux assiettes de porcelaine poreuse pendant sept à huit jours, elle contenait certainement encore de l'acide sulfurique interposé dans les cristaux.

J'ai obtenu les résultats suivants :

	I.	II.
I (mis en liberté par l'eau)........	0,87	0,9
I (de l'acide iodique)..............	72,93	73,06
O..............................	23,01	23,04
SO^3..............................	2,26	2,2
H^2O (calculé)....................	0,41	0,40
	99,48	99,60

Si l'on cherche à traduire des résultats par une formule, on obtient la suivante :

$$SO^3, H^2O, I^2O^4 + 12 I^2O^5,$$

pour laquelle on calcule en effet les nombres qui suivent :

I (mis en liberté pour l'eau).....	1,15
I (de l'acide iodique)............	73,49
O............................	23,15
SO^3............................	1,81
H^2O............................	0,4
	100,00

Le second des composés se rapportant à ce type a été obtenu en poussant la réduction de l'acide iodique jusqu'au dégagement de vapeurs d'iode; on obtient ainsi un corps

bien cristallisé, qui se forme à chaud et qui donne à l'analyse les résultats suivants lorsqu'il a été complètement débarrassé de l'acide sulfurique qu'il retient mécaniquement :

	I.	II.
I (mis en liberté par l'eau)........	8,95	8,98
I (de l'acide iodique)..............	56,17	56,27
O....................................	17,65	17,71
SO^3...............................	»	14,1
H^2O...............................	»	3,21
		100,27

La formule qui représente le mieux ces résultats est la suivante :

$$SO^3, H^2O, I^2O^4 + \tfrac{1}{2} I^2O^5;$$

on calcule, en effet,

I (mis en liberté par l'eau)...	8,72
I (de l'acide iodique).......	56,64
O..........................	17,83
SO^3.....................	13,72
H^2O.....................	3,09
	100,00

On voit, par ce qui précède, la complication que présente cette réduction de l'acide iodique; elle permet bien de préparer des substances cristallisées dont les propriétés et la composition sont telles qu'on peut les envisager comme des combinaisons de l'acide sulfurique avec le peroxyde d'iode, mais la présence de l'acide iodique en proportions variables de l'une à l'autre de ces combinaisons ne permet pas de conclure d'une façon certaine, étant donné le nombre de ces substances que l'on peut préparer. Une seule d'entre elles, la première que j'ai décrite, s'est présentée comme une combinaison définie du peroxyde d'iode avec l'acide sulfurique.

Les résultats obtenus dans la troisième phase de la réduction sont beaucoup plus simples.

Troisième phase. — Si l'on pousse la réduction de l'acide iodique jusqu'à production d'abondantes vapeurs d'iode, la liqueur brunit de plus en plus ; si l'on arrête l'opération à un moment quelconque, pendant le dégagement de l'iode, on obtient par refroidissement des poudres jaunes de compositions variables ; si l'on maintient l'action de la chaleur pendant un temps suffisant, arrive un moment où la liqueur obtenue, qui est noire, ne laisse rien déposer en se refroidissant; mais, au bout de quelques jours, on voit apparaître des cristaux jaunes dont la formation s'effectue très lentement; elle dure souvent plusieurs mois; en même temps le liquide se décolore, soit complètement, soit en passant seulement de la couleur noire à une teinte légèrement brune ou jaune.

Ces circonstances m'ont amené à penser que la production des cristaux jaunes est due non pas à la réduction de l'acide iodique au sein de l'acide sulfurique, mais bien à quelque réaction lente qui s'effectuerait d'elle-même dans la liqueur refroidie.

L'iode est très peu soluble dans l'acide sulfurique : c'est généralement sous une couche de ce liquide que l'on fait fondre l'iode, et l'acide sulfurique ne prend qu'une légère teinte rose. Mais si l'acide sulfurique a préalablement dissous de l'acide iodique, il devient propre à dissoudre de l'iode en quantité notable. C'est donc à la dissolution de l'iode qu'est due la coloration brune de l'acide sulfurique lorsqu'on pousse assez loin la réduction de l'acide iodique et que l'iode est mis en liberté. Cet iode dissous se combine ensuite à l'acide iodique et donne un composé jaune cristallisé; à froid, cette réaction est très lente. Il arrive souvent que, toute cristallisation cessant, le liquide demeure coloré en brun foncé; il contient alors de l'iode et un peu d'acide iodique.

Une liqueur, qui avait déposé des cristaux et avait été abandonnée à elle-même pendant deux mois, a été analysée. 10^{cc} étant introduits avec de l'eau dans le matras de l'appareil qui m'a servi pour les dosages d'acide iodique, l'iode libre était distillé et dosé, l'acide iodique était ensuite réduit comme il a été indiqué. J'ai trouvé ainsi que 1^{lit} de la liqueur contenait 67^{gr} d'iode et $10^{gr},2$ d'acide iodique.

L'iode dissous dans l'acide sulfurique s'oxyde immédiatement; si l'on ajoute de l'acide azotique, la coloration brune disparaît aussitôt; mais si la quantité d'acide azotique n'est pas suffisante pour oxyder tout l'iode, l'acide iodique formé se trouvera en présence d'iode dissous et se combinera à ce dernier pour donner des cristaux jaunes; c'est ainsi que j'ai pu obtenir une nouvelle cristallisation dans des liqueurs qui, depuis longtemps, n'avaient pas déposé un seul cristal.

Ce qui précède montre donc que, dans la troisième phase de la réduction de l'acide iodique, de l'iode est mis en liberté, qu'il se dissout dans l'acide sulfurique à la faveur de l'acide iodique qui y est encore contenu, et se combine à ce dernier pour donner un oxyde inférieur. On peut reproduire ce phénomène de la façon suivante : lorsque, dans une dissolution sulfurique chaude d'acide iodique, on introduit un poids d'iode égal au poids de l'acide iodique, l'iode entre en dissolution immédiatement, colore la liqueur en noir et, peu à peu, se forment des cristaux jaunes identiques aux précédents.

En résumé, l'iode est susceptible de réduire l'acide iodique en solution sulfurique. Le corps qui prend naissance dans cette réduction est jaune, il est très bien cristallisé; ses cristaux ont la forme d'octaèdres très allongés; leur système n'a pas été déterminé.

Bien débarrassés de l'acide sulfurique qui les imprègne, ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I (mis en liberté par l'eau)....	26,12
I (de l'acide iodique).........	39,04
O.........................	12,3
SO^3.........................	20,1
H^2O.........................	2,19
	99,75

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Moyenne.
Rapport des deux poids d'iode....	1,509	1,497	1,543	1,5	1,498	1,494	1,506
Rapport de l'iode à l'oxygène....	5,292	5,282	5,296	5,286	5,296	5,297	5,291

Les nombres qui précèdent permettent d'attribuer au composé étudié la formule

$$SO^3, \tfrac{1}{2} H^2O, I^2O^3,$$

pour laquelle la théorie exigerait les nombres suivants :

I (mis en liberté par l'eau)...	25,98
I (de l'acide iodique)........	38,98
O.........................	12,28
SO^3.........................	20,46
H^2O.........................	2,3
	100,00

Rapport des deux poids d'iode........	1,5
Rapport de l'iode à l'oxygène..........	5,291

Cette combinaison de l'acide pyrosulfurique et de l'anhydride iodeux est plus stable que ce dernier. Lorsqu'on la chauffe à l'abri de toute trace d'humidité, elle prend une couleur rouge très nette, sans émettre la moindre trace de vapeur d'iode tant que la température n'atteint pas 230° environ. Par le refroidissement elle reprend sa couleur jaune primitive. A partir de 230°, elle commence à se décomposer, et cette décomposition se fait en iode et oxygène; car si l'on analyse, après refroidissement, la

portion non décomposée, on trouve les mêmes résultats que précédemment : tous les produits de la décomposition ont été volatilisés.

Lorsqu'on chauffe cette matière vers 200°, dans un courant d'anhydride carbonique sec, le premier effet est la vaporisation de l'acide sulfurique retenu mécaniquement; elle correspond à une perte de poids toujours voisine de 2 pour 100. Vers 230° la décomposition commence et les pertes de poids deviennent beaucoup plus fortes, ainsi que le montrent les nombres suivants, qui correspondent à des temps de chauffe d'une heure environ :

	I. Perte de poids pour 100.		II. Perte de poids pour 100.
190°-200°	1,84	190°-210°	1,4
220-260	4,91	250-260	7,88
260-270	7,72	260-270	7,5

On a vu que l'eau détruit instantanément ce composé, en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique. L'alcool anhydre le détruit aussi immédiatement, en donnant de l'iode et en s'oxydant pour donner de l'acide acétique. La dissolution d'iode dans l'alcool, obtenue ainsi, a été traitée par la potasse, puis évaporée à sec; le résidu, chauffé dans un tube à essai avec de l'anhydride arsénieux, dégage une forte odeur de cacodyle.

L'éther anhydre a une action plus violente que l'alcool; la décomposition de la combinaison sulfurique de l'anhydride iodeux se fait brusquement et le liquide est généralement projeté au dehors du tube où se fait l'essai.

En résumé, l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique donne d'abord de l'anhydride iodique; ce dernier se réduit ensuite en dégageant de l'oxygène, sans vapeurs d'iode, et donne des composés jaunes cristallisés qui, par leur composition et leurs propriétés, se rapportent au

peroxyde d'iode; quant à la troisième phase de la réaction, elle est très simple et se réduit à l'action réductrice de l'iode sur l'acide iodique; elle donne de l'anhydride iodeux, qui se combine à l'acide sulfurique pour former un composé cristallisé.

CHAPITRE II.

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE.

L'action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique a été jusqu'ici peu étudiée. Davy avait décrit une combinaison des deux acides, jaune, cristallisée, et pouvant se sublimer sans altération ([1]). Ce composé n'existe certainement pas. Plus tard Sérullas ([2]) chercha s'il était possible d'obtenir quelque combinaison saline où figureraient l'acide iodique et l'acide phosphorique en proportions constantes. Les essais étaient faits comme pour l'acide sulfurique et ne donnèrent pas de résultat. Dans un Mémoire plus récent, M. Blomstrand ([3]), cherchant à établir entre les deux acides certains rapports de constitution, sur lesquels je n'aurai pas à insister, essaya l'action de l'acide phosphorique sur l'acide iodique; leurs dissolutions, en agissant l'une sur l'autre, ne donnent naissance à aucun précipité et, de ce fait, l'auteur conclut qu'il n'existe pas de combinaison.

L'acide phosphorique étendu dissout, en effet, l'acide iodique et ce dernier cristallise par refroidissement sans qu'il y ait combinaison. L'action est toute différente si l'on fait agir de l'acide phosphorique concentré.

Dans cette étude j'ai fait usage de la dissolution siru-

([1]) Davy, *loc. cit.*
([2]) Sirullas, *loc. cit.*
([3]) Blomstrand, *loc. cit.*

peuse d'acide phosphorique à 60° qui entre en ébullition à une température voisine de 150°.

A cette température, elle dissout l'acide iodique et exerce sur lui une action déshydratante, qui permet de préparer un hydrate identique à celui qui a été déjà obtenu par l'action de l'acide sulfurique étendu de quatre molécules d'eau.

On porte à 150° la dissolution d'acide phosphorique qui entre en ébullition, on ajoute alors en excès de l'acide iodique finement pulvérisé et on fait bouillir pendant quelques instants; on décante ensuite le liquide clair et on laisse refroidir très lentement. Aussitôt on voit apparaître des petits cristaux brillants qui se forment très rapidement et tombent en pluie au fond du vase; ils ont généralement la forme de lamelles prismatiques et sont plus gros que ceux obtenus dans l'acide sulfurique. Ils ont cependant la même composition.

Après avoir été essorés à la trompe et égouttés pendant plusieurs jours sur de la porcelaine dégourdie dans une atmosphère sèche, ils retiennent encore des quantités notables d'acide phosphorique simplement interposé. Pour les en débarrasser à peu près complètement, il suffit de les broyer finement et de les essorer de nouveau en les pressant entre deux plaques de porcelaine poreuse; enfin on peut effectuer un lavage à l'alcool anhydre et on obtient une poussière cristalline qui ne retient que des traces d'acide phosphorique.

Dans ces conditions il arrive souvent que l'alcool réduit l'acide iodique et met de l'iode en liberté : aussi n'est-il pas prudent de l'employer.

L'analyse de ces cristaux a été faite complètement en dosant l'iode, l'oxygène et l'eau; leur composition répond à la formule

$$2I^2O^5, H^2O,$$

ainsi que cela résulte des nombres suivants :

			Calculé.	
I.......	73,81	97,12	74,05	97,38
O.......	23,31		23,33	
H^2O...	2,5		2,63	
	99,62		100,00	

Ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, cet hydrate correspond aux biiodates.

L'action de l'acide phosphorique sur l'anhydride iodique est toute différente. Il est indispensable, pour étudier cette action, d'employer de l'anhydride iodique bien exempt d'eau; on sait que ce dernier s'obtient facilement en chauffant l'acide à une température de 170°-200°. Lorsqu'on opère sur des quantités assez grandes d'acide iodique, il est bon de maintenir pendant un temps assez long, vingt-quatre heures par exemple, une température de 200° et de pulvériser plusieurs fois la matière afin de bien répartir dans toute la masse l'action de la chaleur. On s'assurera ensuite par des prises d'essai que l'anhydride iodique est complètement privé d'eau.

Projeté dans l'acide phosphorique bouillant à 150°, cet anhydride se dissout; l'expérience montre qu'il ne s'hydrate pas, mais qu'il forme avec l'acide phosphorique un composé complexe qui s'obtient de la façon suivante:

On porte à l'ébullition 500cc environ d'acide phosphorique, et l'on projette peu à peu dans ce liquide de l'anhydride iodique jusqu'à ce qu'il cesse de se dissoudre; à ce moment on décante le liquide clair dans un vase de Bohême placé sur un fourneau à évaporation et l'on maintient à une douce chaleur. Contrairement à ce qui se passait dans le cas précédent, on ne voit tout d'abord aucune cristallisation se produire; ce n'est qu'au bout d'un certain temps et lorsque la température est descendue aux environs de 100° qu'apparaissent à la surface de longues aiguilles qui, peu à peu, commencent à se former au

fond du vase. Au bout de douze heures, la température étant maintenue aux environs de 60°, la cristallisation est terminée.

On obtient ainsi de très beaux cristaux prismatiques, longs parfois de $0^m,02$ et même davantage qui possèdent un reflet nacré très remarquable.

On décante alors très soigneusement l'excès d'acide phosphorique, on essore les cristaux à la trompe, puis on les abandonne pendant quelque temps sur une assiette poreuse, dans une atmosphère sèche. Dans ces conditions, ils se débarrassent d'une grande partie de l'acide phosphorique qui les imprègne, mais il peut rester encore beaucoup de cet acide interposé dans les cristaux ou simplement à leur surface. Pour les en débarrasser, à peu près complètement, il suffit de les pulvériser et de les essorer de nouveau en les pressant pendant plusieurs jours entre deux plaques de porcelaine dégourdie au sein d'une atmosphère sèche. On peut au besoin enlever quelques traces d'acide phosphorique étranger par un lavage à l'alcool anhydre.

Ces cristaux se décomposent immédiatement au contact d'une petite quantité d'eau; ils deviennent laiteux, puis donnent une poudre blanche qui reste en suspension dans l'eau; au contact d'une plus grande quantité de liquide, ils se dissolvent purement et simplement. Dans le premier cas, l'acide iodique provenant de la décomposition ne trouvant pas assez d'eau pour se dissoudre reste à l'état de poudre blanche en suspension dans l'eau; dans le second, tout disparaît.

L'analyse a été faite de la façon suivante : le dosage de l'anhydride iodique étant fait en suivant la marche que j'ai indiquée au début de ce Mémoire, la détermination de l'eau a été faite par le procédé que j'ai décrit au Chapitre précédent, c'est-à-dire en calcinant la matière au contact de la litharge, dans un tube de verre garni d'une

colonne de cuivre en tournure et traversé par un courant d'anhydride carbonique sec. L'eau était recueillie à la sortie du tube par les procédés habituels et pesée. Restait l'acide phosphorique; un poids déterminé de la matière a été dissous dans l'eau et l'on a précipité cet acide au moyen de la liqueur molybdique. Le précipité de phosphomolybdate a été ensuite dissous dans l'ammoniaque, et l'acide phosphorique précipité de nouveau à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien a été pesé à l'état de pyrophosphate magnésien en suivant la marche ordinaire.

Les résultats ont été les suivants :

	I.		II.
I...........	73,39	96,55	96,54
O..........	23,16		
P^2O^5.......		2,32	2,26
H^2O........		1,2	»
		100,07	

Ces nombres permettent d'assigner au composé étudié la formule complexe

$$P^2O^5, 18 I^2O^5, 4H^2O,$$

pour laquelle le calcul donne, en effet, les nombres suivants :

I^2O^5....................	96,56
P^2O^5....................	2,28
H^2O....................	1,16
	100,00

Comme je l'ai dit précédemment, ce composé est détruit par l'eau, il ne peut donc être question de sa solubilité. De même, la recherche de ses sels, s'il en existe, ne peut s'effectuer par action directe de cet acide sur d'autres sels ou des bases en présence de l'eau. Toutefois, ces sels peuvent très bien s'obtenir en se servant, comme dissolvant, de l'acide phosphorique lui-même.

Phospho-iodate de potassium.

Préparation. — On commence par dissoudre dans l'acide phosphorique sirupeux, en ébullition à 150°, du phosphate de potassium, puis on ajoute peu à peu de l'anhydride iodique, comme il a été dit précédemment, de façon à donner naissance à l'acide complexe, qui vient d'être décrit. Après saturation, le liquide clair est décanté, puis abandonné à un refroidissement très lent et finalement maintenu à la température de 60° environ, comme dans le cas précédent. Au bout d'un certain temps seulement, et lorsque la température s'est suffisamment abaissée, apparaissent des cristaux prismatiques dont le dépôt est terminé au bout d'une douzaine d'heures. Ces cristaux, très longs et assez semblables aux précédents, ne sont pas toutefois, comme ces derniers, doués d'un reflet nacré très prononcé.

Au contact de l'eau, ils se décomposent et se dissolvent simplement si l'eau est en quantité suffisante, ainsi que je l'ai indiqué plus haut pour l'acide.

Pour les débarrasser de l'acide phosphorique, qui les souille, ils ont été traités comme il a été dit précédemment.

Leur analyse a été faite en dosant séparément l'acide phosphorique, l'anhydride iodique et l'eau, comme dans le cas précédent, mais le dosage de la potasse a dû être fait d'une façon particulière. Un poids déterminé du sel ayant été dissous dans une petite quantité d'eau, on a ajouté un léger excès d'eau de baryte; cette dernière a précipité l'acide phosphorique à l'état de phosphate tribarytique et la plus grande partie de l'acide iodique à l'état d'iodate de baryum. Au moyen d'un courant d'anhydride carbonique, on s'est ensuite débarrassé de l'excès de baryte. Ceci fait, le liquide qui contient toute la potasse a été filtré, puis additionné de quelques gouttes d'acide sul-

furique qui précipite encore quelquefois des traces de sulfate de baryum. Après une nouvelle filtration, le liquide obtenu, qui ne contient plus que du sulfate de potassium et un excès d'acide sulfurique, a été évaporé à sec et le résidu calciné a permis de peser la potasse à l'état de sulfate.

Les résultats ont montré que le sel étudié a une composition que l'on peut représenter par la formule suivante :

$$P^2O^5, 18I^2O^5, 4K^2O, 5H^2O;$$

j'ai trouvé en effet :

	I.		II.		Calculé.
I.......	69,36	91,17	69,38	91,27	90,81
O......	21,75		21,89		
P^2O^5...		2,31		»	2,15
K^2O....		5,52		»	5,68
H^2O...		1,31		1,32	1,36
		100,21			100,00

Phospho-iodate d'ammonium.

Préparation. — Le phospho-iodate d'ammonium, tout à fait semblable au sel précédent, se prépare en suivant la même marche que pour ce dernier, le phosphate d'ammonium étant substitué au phosphate de potassium. Il est également constitué par de beaux prismes doués d'un faible reflet nacré.

L'analyse de ce sel a été faite en suivant la méthode indiquée; l'ammoniaque était séparée et dosée au moyen de l'appareil de M. Schlœsing.

Les résultats conduisent à une composition représentée par la formule

$$P^2O^5, 18I^2O^5, 4(AzH^4)^2O, 12H^2O,$$

toute semblable à celle du phospho-iodate de potassium,

sauf toutefois en ce qui concerne l'eau combinée; j'ai trouvé, en effet, les nombres suivants, l'eau étant dosée par différence :

			Calculé.
I...........	69,41	91,37	91,39
O..........	21,96		
P^2O^5.......		2,25	2,16
$(AzH^4)^2O$..		3,12	3,16
H^2O........		3,26	3,29
		100,00	100,00

Phospho-iodate de sodium.

Préparation. — En suivant une marche identique aux précédentes, on est conduit à la préparation du sel de sodium. Ce nouveau sel est, toutefois, moins soluble que ceux de potassium et d'ammonium dans l'acide phosphorique; peu de temps après que le liquide décanté a été abandonné au refroidissement, apparaissent les premiers cristaux; leur formation dure peu de temps. On obtient ainsi de tout petits prismes chez lesquels n'apparaît plus le reflet nacré caractéristique des produits précédents.

Après avoir décanté l'acide phosphorique, on essore ces cristaux à la trompe, puis on les dessèche sur de la porcelaine dégourdie, comme je l'ai indiqué.

L'analyse de ce sel est tout à fait semblable à celle du phospho-iodate de potassium. Elle conduit à la formule suivante :

$$P^2O^5, 18I^2O^5, 6Na^2O, 5H^2O,$$

comme le montrent les nombres trouvés :

	I.		II.		Calculé.
I.........	68,91	90,61	68,98	90,75	90,87
O.........	21,70		21,77		
P^2O^5.....	»			2,21	2,14
Na^2O.....	»			5,65	5,63
H^2O......	»			1,41	1,36
				100,02	100,00

On voit que si les sels de potassium et d'ammonium contiennent 4 molécules d'alcali pour un groupement ($P^2O^5, 18I^2O^5$), le sel de sodium contient 6 molécules de soude; il y a là une différence notable qui s'accentuera encore davantage avec le sel suivant.

Phospho-iodate de lithium.

Préparation. — On dissout du phosphate de lithium dans l'acide phosphorique bouillant et l'on continue la préparation comme précédemment. Le sel cristallise par refroidissement; il ne ressemble en rien aux sels de potassium et d'ammonium et se rapproche plutôt du précédent. Ce sont de tout petits cristaux formés de lamelles prismatiques terminées par des biseaux; vues par transparence, elles prennent de très belles colorations et ont une action très vive sur la lumière polarisée.

Leur analyse a été faite comme pour les sels précédents; toutefois, le phosphate de lithium étant insoluble dans les liqueurs neutres ou alcalines, le dosage de la lithine n'a pu être effectué comme celui de la potasse et de la soude; j'ai eu recours au procédé suivant :

Un poids déterminé du phospho-iodate de lithium a été dissous dans un peu d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide azotique. En ajoutant à la liqueur ainsi obtenue un léger excès d'azotate de bismuth, l'acide phosphorique a été précipité ainsi que la plus grande partie de l'acide iodique. La liqueur filtrée contenait toute la lithine; elle a été débarrassée de l'excès de bismuth par un courant d'hydrogène sulfuré. Après séparation du sulfure de bismuth, le liquide filtré a été additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et évaporé à sec; le résidu calciné a permis de doser la lithine à l'état de sulfate.

Les résultats obtenus conduisent à une composition représentée par la formule

$$P^2O^5, 18I^2O^5, 3Li^2O, 11H^2O.$$

Les nombres trouvés sont, en effet,

	I.		II.		Calculé.
I.........	70,96	93,32	70,97	93,31	93,33
O........	22,36		22,34		
P^2O^5.....		2,26		»	2,21
Li^2O.....		1,32		»	1,39
H^2O......		3,2		»	3,07
		100,10			100,00

On voit que si les sels de potassium et d'ammonium contiennent 4 molécules d'alcali et le sel de sodium 6, celui de lithium n'en contient plus que 3. La manière dont ces sels ont été obtenus, en présence d'une grande quantité d'acide phosphorique, est sans doute la raison de cette différence; il est permis également de supposer que ce ne sont peut-être pas les sels d'un acide particulier possédant une basicité déterminée, mais bien des combinaisons de l'acide phosphorique avec des iodates très acides non isolés jusqu'à présent.

Quoi qu'il en soit, ces composés complexes ne pouvant être obtenus qu'en présence d'acide phosphorique très concentré, ainsi que je l'ai indiqué plus haut, il n'est pas possible de faire varier le degré d'acidité du liquide, de telle façon que l'on puisse obtenir des sels plus ou moins acides; je me suis borné à décrire ces deux derniers sels tels que je les ai obtenus à plusieurs reprises dans les conditions indiquées.

Ces quatre sels alcalins sont les seuls qui aient pu être préparés; avec d'autres métaux, les alcalino-terreux, le magnésium, l'argent, je n'ai obtenu que des iodates sans acide phosphorique combiné.

CHAPITRE III.

ACTION DE L'ACIDE MOLYBDIQUE SUR L'ACIDE IODIQUE ET LES IODATES.

J'avais obtenu et publié (1) les principaux résultats auxquels m'a conduit l'étude que j'ai faite de cette question, lorsque j'ai eu connaissance d'un Mémoire publié antérieurement sur le même sujet par M. Blomstrand (2). Mais ce Mémoire n'est guère qu'une ébauche suffisante sans doute pour le but que s'était proposé l'auteur, qui s'exprime ainsi à ce sujet : « Pour appuyer l'opinion à laquelle j'étais arrivé en ce qui concerne les rapports qui existent entre l'acide iodique et l'acide phosphorique, je me suis tout d'abord trouvé amené, dès 1885, à chercher des contreparties au sulfo-iodate connu déjà depuis longtemps, mais existant à peu près seul. Pour des raisons de voisinage, le premier essai fut fait avec l'acide molybdique ; il réussit et en entraîna d'autres, partie avec succès, comme avec l'acide chromique et l'acide tungstique, partie infructueusement comme avec l'acide phosphorique principalement. »

En mélangeant des solutions aqueuses de molybdate de sodium et d'acide iodique, et en ajoutant de l'acide nitrique, M. Blomstrand obtient une liqueur limpide qui, par addition de nitrate de potassium et de nitrate d'ammonium, donne naissance à des précipités cristallins ; ce sont deux sels représentés par les formules

$$I^2O^5, 2MoO^3, K^2O, 4H^2O \quad \text{et} \quad I^2O^5, 2MoO^3, (AzH^4)^2O, H^2O.$$

Le sel de sodium n'est pas obtenu, mais « l'absence de tout précipité, quand deux solutions de molybdate de so-

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. CXXIII, p. 178.
(2) *Loc. cit.*

dium et d'acide iodique en proportions calculées sont mélangées, peut être invoquée comme preuve de l'existence réelle du sel ».

Ce sont là les sels d'un acide particulier que M. Blomstrand prépare de la façon suivante. En faisant bouillir avec de l'acide sulfurique un mélange de molybdate et d'iodate de baryum, il obtient une solution d'acide molybdo-iodique qui ne cristallise pas par refroidissement; soumise à l'évaporation, elle donne une sorte de matière jaunâtre, cassante et résineuse à laquelle il attribue la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, 6H^2O.$$

Au moyen de la dissolution de cet acide, M. Blomstrand obtient encore avec les sels de plomb et de thallium deux précipités amorphes auxquels il attribue les formules

$$I^2O^5, 2MoO^3, 2PbO, 4H^2O \quad \text{et} \quad I^2O^5, 2MoO^3Tl^2O, 2H^2O.$$

Je dois constater que, si les analyses relatées dans ce Mémoire contiennent souvent des nombres obtenus avec une approximation à peine suffisante, ceux qui concernent ces deux derniers dévoilent couramment des écarts de 20 pour 100 sur la matière à doser.

L'analyse de ces composés est, en effet, assez délicate et voici comment s'exprimait à ce sujet M. Blomstrand : « Les difficultés particulières que, dès le début, présenta l'analyse du sel molybdique contenant de l'iode ne contribua pas peu à ce que je m'en tins là sur ces expériences préliminaires, et donnant la préférence à d'autres travaux dont j'étais occupé, je remis ces recherches à une époque ultérieure. »

La méthode qui fut adoptée par la suite, est une méthode par voie sèche qui consiste essentiellement à calciner la matière dans un tube de verre parcouru par un courant d'air sec. Une spirale d'argent fixe l'iode mis en liberté;

à la sortie du tube l'eau est absorbée dans des tubes à chlorure de calcium, et l'oxygène se dégage. Quant au résidu fixe de la calcination, il est constitué par un molybdate et permet de doser l'acide molybdique et la base.

Il paraît peu probable que cette méthode puisse conduire à de bons résultats, car, lorsqu'on calcine un molybdo-iodate, il ne fond pas et le résidu de la calcination retient toujours de l'iode qui le colore en rose; j'ai donc cru devoir employer le procédé suivant, qui m'a toujours conduit à de très bons résultats.

Je ne décrirai pas les dosages de l'acide iodique de la base alcaline ou métallique et de l'eau qui ont été faits de la façon ordinaire. Mais, en ce qui concerne l'acide molybdique, je me suis heurté à de sérieuses difficultés et la seule méthode qui m'ait permis d'atteindre le but est la suivante (¹) :

Au voisinage de 200° l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acide molybdique ou un molybdate donne naissance à une combinaison des deux acides de composition $MoO^3, 2HCl$. Ce composé blanc est volatil à la température à laquelle il prend naissance et se sublime en longues aiguilles au voisinage de la partie chauffée. Il est très soluble dans l'eau et sa dissolution évaporée laisse un dépôt d'anhydride molybdique amorphe (²). Telle est la réaction qui permet de doser cet anhydride.

On dispose le molybdo-iodate finement pulvérisé dans un tube de verre horizontal dont l'extrémité légèrement étirée et recourbée vers le bas est raccordée au moyen d'un bouchon de caoutchouc avec un tube de Will et Warrentrapp. Ce tube contient un peu d'eau dans laquelle les gaz viennent barboter au sortir du tube horizontal. On envoie dans celui-ci un courant d'acide chlorhydrique bien sec

(¹) PÉCHARD, *Comptes rendus*, t. CXIV.
(²) DEBRAY, *Comptes rendus*, t. XLVI.

et l'on chauffe la nacelle avec un bec Bunsen. Tout d'abord l'acide iodique est décomposé, du chlorure d'iode se forme et distille; on voit ensuite apparaître les cristaux de la chlorhydrine molybdique qui peu à peu tapissent le tube au voisinage de la partie chauffée. Quand la réaction est terminée on retire la nacelle qui ne contient plus qu'un chlorure et au moyen d'un jet d'eau on fait tomber tout l'acide molybdique dans une fiole conique où l'on verse également le contenu du tube de Will. On évapore à sec tout doucement afin de chasser complètement le chlorure d'iode; il reste un résidu d'anhydride molybdique, on le redissout au moyen d'un peu d'eau régale, on décante soigneusement dans une capsule de porcelaine tarée et l'on évapore à sec de nouveau à une température de 60° à 80° environ. Dans ces conditions il ne se produit aucune perte d'anhydride molybdique; on peut le peser très exactement.

Cette méthode qui donne de bons résultats avec les sels des métaux alcalins ou alcalino-terreux, qui peut s'appliquer également au sel d'argent, se trouve en défaut avec les sels métalliques proprement dits, dont les chlorures sont assez volatils pour être entraînés par le courant d'acide chlorhydrique. J'ai dû avoir recours au procédé suivant. Le molybdo-iodate, généralement peu soluble, est mis au contact d'une petite quantité d'eau à laquelle on ajoute, suivant les cas, de la potasse ou du carbonate de sodium, en ayant soin de ne pas mettre un trop grand excès de ces réactifs. Le tout est maintenu quelque temps à une douce chaleur, puis porté à l'ébullition. Dans ces conditions, le molybdo-iodate est décomposé, les deux acides forment séparément des sels alcalins solubles et l'oxyde métallique reste non dissous soit à l'état libre, soit à l'état de carbonate. La liqueur filtrée est recueillie dans une capsule de porcelaine, additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique qui sature l'excès d'alcali et met en liberté une partie de l'acide molybdique, puis évaporée très lentement au bain

de sable. Le résidu fixe contient tout l'acide molybdique à l'état de sel alcalin ou à l'état libre; il suffit de le recueillir avec beaucoup de soin et de le soumettre à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique comme il a été dit plus haut. Les dernières portions du résidu qui restent sur les parois de la capsule de porcelaine sont dissoutes au moyen de quelques gouttes de potasse que l'on décante dans la nacelle de porcelaine où se fera l'opération suivante; on y joint les eaux de lavage et l'on évapore à sec.

On aurait pu craindre dans ces conditions la production d'un molybdate double soluble ou insoluble qui viendrait fausser les résultats; je me suis assuré qu'il ne s'en produit pas, le dépôt obtenu en solution alcaline ne contient pas d'acide molybdique, la liqueur filtrée ne contient que de la potasse ou de la soude.

Reste un cas particulier, celui où le métal doit être précipité par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque : c'est le plus simple. Après précipitation, la liqueur filtrée est soumise à l'évaporation dans une fiole conique; on traite ensuite le résidu par l'eau régale à l'ébullition pour détruire toute l'ammoniaque et l'acide iodique; on évapore à sec de nouveau, puis on reprend encore par l'eau régale le résidu formé d'acide molybdique; on décante, on évapore et l'on pèse comme précédemment.

Acide molybdo-iodique.

On sait que l'hydrate molybdique jaune $MoO^3, 2H^2O$ qui se dépose lentement à l'état cristallisé dans les flacons où l'on conserve le réactif molybdique, jouit de certaines propriétés que ne possède pas l'anhydride MoO^3; il est par exemple soluble dans l'acide phosphorique, ce qui permet de préparer immédiatement l'acide phospho-molybdique.

C'est ce fait qui m'a conduit à essayer son action sur

l'acide iodique et les iodates. Tandis que l'anhydride molybdique se dissout uniquement dans l'iodate de sodium, l'hydrate jaune de cet acide se dissout au contraire très facilement dans l'acide iodique et les iodates solubles. Ici se présentait une difficulté : cet hydrate ne se trouve pas dans le commerce, et sa préparation est extrêmement longue puisqu'il ne se dépose qu'avec une grande lenteur des solutions de molybdate d'ammonium dans l'acide azotique. On peut toutefois activer notablement sa formation en préparant le réactif molybdique avec une dose de molybdate d'ammonium de trois à quatre fois plus forte que celle qu'indiquent les traités; j'ai pu ainsi, en opérant sur six à sept litres de liquide préparer en six mois 500^{gr} environ de cet hydrate molybdique.

Cependant je serais difficilement venu à bout du travail dont je vais exposer les résultats, sans l'obligeance de M. Aubin, Directeur du Laboratoire de la Société des Agriculteurs de France, qui a pu mettre à ma disposition plus de 1^{kg} d'hydrate molybdique; je lui adresse ici mes sincères remercîments.

L'acide iodique s'unit à 2 molécules d'acide molybdique pour donner un acide complexe que l'on peut obtenir par l'un des procédés suivants :

I. M. Blomstrand l'a préparé (¹), ainsi que je l'ai déjà indiqué, en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique en proportion calculée, le mélange de 2 molécules de molybdate de baryum et 1 molécule d'iodate de baryum; mais le mélange de ces deux sels insolubles s'attaque difficilement et finalement on obtient une solution d'acide molybdo-iodique contenant de l'acide sulfurique en excès. Ce procédé ne m'a pas donné de bons résultats.

II. Comme on le verra plus loin, la préparation du molybdo-iodate de sodium est très facile et n'exige pas

(¹) BLOMSTRAND, *loc. cit.*

autre chose que l'acide molybdique. On peut partir de ce sel pour préparer l'acide molybdo-iodique. On dissout à l'ébullition le molybdo-iodate de sodium dans l'eau et l'on ajoute à la solution bouillante de l'azotate de baryum, par refroidissement le molybdo-iodate de baryum cristallise. Ce dernier sel obtenu, on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique en proportion calculée et un peu d'acide azotique. On filtre pour séparer le sulfate de baryum et la dissolution d'acide molybdo-iodique ainsi obtenu cristallise par évaporation. L'acide obtenu contient encore un peu d'acide sulfurique qui le rend déliquescent.

III. Le meilleur procédé de préparation de l'acide molybdo-iodique consiste à dissoudre 2 molécules d'hydrate molybdique dans 1 molécule d'acide iodique en solution étendue.

On maintient la solution d'acide iodique à une température voisine de l'ébullition et l'on ajoute par petites portions l'hydrate molybdique finement pulvérisé; il se dissout très-vite, mais soit qu'il contienne un peu d'anhydride molybdique insoluble, soit que ce dernier provienne d'une destruction partielle de l'hydrate par la chaleur, la liqueur devient trouble. On la filtre, et l'on obtient un liquide jaune, limpide, qui devient sirupeux en se refroidissant. Pour obtenir l'acide molybdo-iodique cristallisé, on ajoute à sa dissolution chaude le tiers environ de son volume d'acide azotique. A froid cet acide produit un abondant précipité blanc, mais à chaud ce dernier est soluble et la dissolution évaporée lentement au bain de sable laisse déposer de l'acide molybdo-iodique cristallisé.

Ce sont des petits prismes microscopiques, très courts, parfaitement blancs et agissant sur la lumière polarisée. C'est là d'ailleurs, comme on le verra par la suite, une propriété commune à tous ces corps.

Quand le dépôt d'acide molybdo-iodique est formé, on l'essore à la trompe pour le débarrasser autant que possible du liquide qui l'imprègne; il est ensuite desséché dans le vide. Après cette opération, il contient encore beaucoup d'acide azotique; pour l'en débarrasser, on l'abandonne de nouveau dans le vide pendant quelques jours au-dessus d'une grande quantité de potasse qui absorbe l'acide azotique au fur et à mesure qu'il se vaporise.

L'analyse de cet acide complexe se fait plus simplement que celle de ses composés. L'acide iodique et l'eau étant dosés par les méthodes indiquées, il a suffi d'en faire bouillir un poids connu avec de l'acide chlorhydrique pour détruire l'acide iodique; après évaporation à sec, le résidu est constitué par l'acide molybdique, on le redissout dans un peu d'eau régale et on le pèse ensuite dans une capsule de porcelaine.

L'acide molybdo-iodique cristallisé a une composition représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, 2H^2O.$$

Les nombres trouvés ont été en effet :

		Calculé.
I^2O^5	50,85	50,76
MoO^3	43,80	43,77
H^2O	5,37	5,47
	100,02	100,00

Ce n'est pas un corps déliquescent quand il est pur, et il est extrêmement soluble dans l'eau avec laquelle il forme un sirop épais ou une sorte de gomme, si l'eau est en petite quantité. Soumise à l'évaporation, sa solution aqueuse donne une sorte de résine, légèrement jaunâtre, translucide, et cette dernière, abandonnée dans une atmosphère sèche, se fendille, se boursoufle et finalement se

transforme en une poussière blanche. Un fort refroidissement ne le fait pas cristalliser.

Il est insoluble à froid dans l'acide azotique qui le précipite de ses solutions aqueuses. A chaud, il est soluble et cristallise par refroidissement ou évaporation.

Il est soluble dans l'alcool, mais il ne cristallise pas par évaporation de sa solution alcoolique; le résidu est encore une matière d'aspect résineux, dure, cassante, et généralement colorée en brun par de l'iode qui provient de la réduction de l'acide iodique par l'alcool.

Lorsqu'on verse dans la solution d'un sel alcalin ou métallique une dissolution d'acide molybdo-iodique étendue, elle est coagulée comme le serait une dissolution d'albumine; ce coagulum d'abord transparent dans un grand nombre de cas, devient peu à peu opaque; avec certains sels comme ceux de baryum, de fer, de plomb, de bismuth et d'argent, il prend immédiatement ce dernier aspect et se transforme rapidement en un abondant précipité.

Les sels de l'acide molybdo-iodique, généralement peu solubles dans l'eau, le sont davantage dans l'eau acidulée par l'acide azotique. Ils peuvent s'obtenir facilement cristallisés par l'action de l'acide molybdo-iodique sur les azotates; dans ces conditions, de l'acide azotique est mis en liberté, et, avec certains métaux, on obtient des molybdo-iodates acides. Cette méthode m'a servi pour tous les métaux dont les iodates sont peu solubles ou insolubles; quant aux autres, la dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate conduit directement au molybdo-iodate.

En présence d'un acide étranger, l'acide azotique, par exemple, l'acide molybdo-iodique peut donner des sels acides en assez grand nombre, de même que cela se produit dans les mêmes circonstances pour l'acide molyb-

dique. Ceux que j'ai préparés se rapportent aux différents types suivants :

$$(I^2O^5, 2MoO^3), RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3),^5 4RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, 3RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, 2RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^2, RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, 2RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, RO,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, RO.$$

Le premier est le type des molybdo-iodates normaux.

Molybdo-iodates de potassium.

Le sel normal s'obtient en dissolvant l'hydrate molybdique dans l'iodate de potassium. On ajoute peu à peu 2 molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé à la dissolution étendue et bouillante d'une molécule d'iodate de potassium $I^2O^6K^2$. Quand la dissolution est effectuée, on filtre; la liqueur obtenue est légèrement colorée en jaune et cristallise rapidement par refroidissement.

Le molybdo-iodate de potassium cristallisé est formé de petits prismes microscopiques, groupés en forme d'étoiles, qui agissent fortement sur la lumière polarisée.

Essoré et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, il a une composition représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3), K^2O, H^2O.$$

L'analyse donne, en effet :

		Calculé.
I^2O^5	45,54	45,50
MoO^3	39,21	39,24
K^2O	12,88	12,81
H^2O	2,4	2,45
	100,03	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui, à la température de 15°, en dissout 3gr,45 par litre, et 28gr,38 à 100°; il est plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique; sa dissolution est légèrement jaune, tandis que le sel cristallisé est blanc.

J'ai préparé plusieurs sels acides de potassium soit en faisant réagir l'acide iodique sur le molybdate de potassium en solution azotique, soit par l'action de l'acide molybdo-iodique sur l'azotate de potassium en présence de l'acide azotique en proportions variables.

L'acide molybdo-iodique, en réagissant sur l'azotate de potassium, donne naissance à un sel acide dont la composition est représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, 4K^2O, 7H^2O.$$

L'analyse donne les résultats suivants :

		I.	II.	Calculé.
I	34,76	45,75	»	46,22
O	10,99			
MoO^3		40,69	»	39,87
K^2O		10,83	10,93	10,42
H^2O		3,49	»	3,49
		100,76		100,00

La même réaction, effectuée en présence de 20gr d'acide azotique pour 285gr d'eau, donne un autre sel, plus acide que le précédent, et répondant à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, 2K^2O, 13H^2O.$$

On trouve, en effet, les nombres suivants :

		I.	II.	Calculé.
I	33,38	43,87	»	43,81
O	10,49			
MoO^3		38,05	»	37,78
K^2O		8,21	8,51	8,22
H^2O		9,51	»	10,19
		99,64		100,00

En continuant à augmenter la proportion d'acide azotique, on voit diminuer la quantité de potasse unie à l'acide molybdo-iodique. En présence de 40gr d'acide azotique pour 270cc d'eau, on obtient le sel

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^2, K^2O, 4H^2O,$$

qui a été également préparé en faisant agir l'acide iodique sur une dissolution de molybdate de potassium en présence de l'acide azotique.

L'analyse de ce sel a conduit aux nombres suivants :

		I.	II.	Calculé.
I	35,93	47,12	47,82	47,37
O	11,19			
MoO^3		40,78	41,31	40,85
K^2O		6,84	7,11	6,67
H^2O		5,31	»	5,11
		100,05		100,00

En présence de 80gr d'acide azotique pour 240cc d'eau, on obtient un autre sel : c'est le tri-molybdo-iodate dont la composition répond à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, K^2O, 7H^2O.$$

L'analyse de ce sel donne les résultats suivants :

			Calculé.
I	36,62	48,12	48,04
O	11,5		
MoO^3		41,75	41,42
K^2O		4,58	4,52
H^2O		5,75	6,02
		100,20	100,00

Enfin, on obtient le quadri-molybdo-iodate de potassium en opérant avec 120gr d'acide azotique étendus de 200gr d'eau. Au bout de quelque temps, le sel se dépose; il répond à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, K^2O, 5H^2O.$$

L'analyse a donné les nombres suivants :

		I.	II.	Calculé.
I.........	37,85	49,72	49,68	49,66
O.........	11,87			
MoO^3....		42,51	»	42,82
K^2O......		3,55	3,79	3,49
H^2O......		3,82	»	4,03
		99,60		100,00

Une plus forte proportion d'acide azotique ayant donné naissance au même sel, je n'ai pas poussé plus loin la recherche des sels acides de potassium. Ce qui précède montre clairement que l'acide molybdo-iodique peut donner, en présence de l'acide azotique, des sels acides en assez grand nombre ; ceux qui ont été obtenus pour le potassium sont les suivants :

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, 4K^2O, 7H^2O,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, 2K^2O, 13H^2O,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^2, K^2O, 4H^2O,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, K^2O, 7H^2O,$$
$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, K^2O, 5H^2O.$$

Tous ces sels sont cristallisés ; leurs cristaux, toujours très petits, agissent sur la lumière polarisée ; ils sont plus solubles dans l'eau que le sel normal et leur solubilité augmente avec leur caractère acide.

Molybdo-iodates d'ammonium.

L'acide iodique donne à froid un précipité dans la dissolution azotique de molybdate d'ammonium qui constitue le réactif molybdique. Ce précipité, soluble à chaud, cristallise par refroidissement ; les cristaux qu'on obtient alors sont très petits et ne se voient bien qu'en lumière polarisée, sur laquelle ils ont une action très nette.

Le composé ainsi obtenu est un sel de l'acide molybdo-iodique, c'est un sel acide d'un nouveau type; dans la suite de ce travail, on trouvera plusieurs exemples de composés analogues.

L'analyse donne pour ce sel une composition représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, 3(AzH^4)^2O, 6H^2O.$$

Les nombres trouvés sont, en effet :

			Calculé.
I...........	37,07	48,48	48,55
O..........	11,41		
MoO^3.......		41,98	41,86
$(AzH^4)^2O$...		5,84	5,66
H^2O.........		3,7	3,93
		100,00	100,00

Cette analyse se fait d'une manière particulièrement simple; pour doser l'acide molybdique, on a fait bouillir un poids déterminé du molybdo-iodate avec de l'eau régale; celle-ci enlève du même coup l'acide iodique et l'ammoniaque; reste l'acide molybdique, que l'on pèse. L'ammoniaque a été dosée à la manière ordinaire en suivant la méthode indiquée par M. Schlœsing.

Quand il est desséché, ce molybdo-iodate d'ammonium est légèrement jaunâtre.

La dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate d'ammonium, en suivant la marche indiquée pour le potassium, permet de préparer un autre sel d'ammonium tout à fait semblable à celui du métal précédent. La liqueur jaune obtenue à la température de l'ébullition cristallise très vite par refroidissement, donne un sel cristallisé ayant un aspect tout à fait semblable à celui que présente le sel de potassium et agissant sur la lumière polarisée comme ce dernier.

Sa composition est représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, (AzH^4)^2O, H^2O.$$

Les nombres trouvés ont été, en effet :

		Calculé.
I^2O^5..............	48,33	48,27
MoO^3.............	41,56	41,62
$(AzH^4)^2O$.........	7,58	7,51
H^2O..............	2,53	2,60
	100,00	100,00

Ce sel est également peu soluble dans l'eau, qui en dissout 5gr,39 par litre à la température de 15° et 30gr,94 à la température d'ébullition; il est plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique. Cette dissolution azotique précipite l'acide phosphorique à l'état de phosphomolybdate.

Molybdo-iodate de sodium.

Préparation. — On obtient très facilement ce sel par l'action de l'acide molybdique ordinaire sur l'iodate de sodium.

Dans la dissolution très étendue et bouillante d'une molécule d'iodate de sodium, on introduit deux molécules d'acide molybdique; on fait bouillir pendant une heure environ en ajoutant de l'eau de temps en temps, et au bout de ce temps on filtre. La liqueur filtrée est jaune, et le molybdo-iodate de sodium cristallise dès les premiers moments du refroidissement. Le corps solide qui reste sur le filtre n'est pas de l'acide molybdique, il est cristallisé : c'est l'excès du molybdo-iodate de sodium qui n'a pu être dissous dans la quantité d'eau employée; on le dissoudra dans l'eau et l'on filtrera de nouveau pour séparer un peu d'acide molybdique insoluble. Ces opérations doivent être

effectuées en présence de beaucoup d'eau, car le sel est peu soluble.

On obtient ainsi un corps très bien cristallisé en aiguilles longues et très fines qui sont toujours groupées en étoiles; elles ont une action très énergique sur la lumière polarisée.

Essoré et desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel ne contient plus qu'une molécule d'eau et répond à la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, Na^2O, H^2O,$$

ainsi que le montrent les résultats suivants :

		Calculé.
I^2O^5	47,45	47,58
MoO^3	41,12	41,02
Na^2O	8,85	8,83
H^2O	2,49	2,57
	99,91	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui en dissout par litre $6^{gr},97$ à la température moyenne de 15° et $22^{gr},74$ à la température de 90°. Il est bien plus soluble dans l'eau acidulée par l'acide azotique; de l'eau contenant 10 pour 100 d'acide azotique en dissout à froid $23^{gr},78$ par litre, c'est-à-dire autant que l'eau pure à la température de l'ébullition.

L'action de l'acide iodique sur le molybdate de sodium en solution azotique ne donne pas de molybdo-iodate acide.

Molybdo-iodate de lithium.

L'acide molybdique est insoluble dans l'iodate de lithium, mais l'hydrate molybdique y est au contraire très soluble et permet d'obtenir très facilement le molybdo-iodate de lithium.

Préparation. — On chauffe, à une température voisine

de l'ébullition, la dissolution d'une molécule d'iodate de lithium, on ajoute ensuite deux molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé. La dissolution se fait très vite, on filtre le liquide qui est légèrement trouble et l'on obtient une liqueur limpide qui ne cristallise pas par refroidissement. Évaporée lentement au bain de sable, ce n'est que lorsqu'elle est réduite à un très petit volume qu'elle cristallise et se prend en masse. On obtient ainsi des cristaux extrêmement petits, dont la forme est difficile à définir, qui semblent être des agglomérations de petites lamelles agissant énergiquement sur la lumière polarisée.

Ce sel, bien essoré puis desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, a une composition représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, Li^2O, \tfrac{5}{2}H^2O.$$

L'analyse a donné, en effet :

			Calculé.
I............	36,78	48,35	47,92
O............	11,57		
MoO^3........		41,33	41,32
Li^2O.........		3,95	4,3
H^2O.........		6,42	6,46
		100,05	100,00

En séchant, ce sel devient compact et semble perdre difficilement les dernières traces d'eau non combinée.

Il est beaucoup plus soluble dans l'eau que les sels précédents; à la température de 15°, 1^{lit} d'eau en dissout 197^{gr},83.

Il est moins soluble dans l'acide azotique qui le précipite de ses dissolutions aqueuses.

L'iodate de lithium jouit de la propriété remarquable de dissoudre l'hydrate molybdique en proportion beaucoup plus grande que celle qui est nécessaire à la forma-

tion du sel précédent. On peut très facilement, avec une molécule d'iodate de lithium, dissoudre quatre molécules d'hydrate molybdique, mais la liqueur ainsi obtenue ne cristallise pas; évaporée tout doucement, elle finit par donner une matière solide translucide, sorte de gomme légèrement jaune, extrêmement soluble dans l'eau. L'alcool ajouté en grande quantité à cette dissolution ne produit qu'un léger trouble, puis peu à peu un sel cristallisé se dépose, c'est le molybdo-iodate précédent. Il ne semble donc pas exister de molybdo-iodate contenant plus de deux molécules d'acide molybdique pour une d'acide iodique.

Lorsqu'on fait bouillir 1 molécule d'iodate de sodium avec quatre molécules d'hydrate molybdique, on obtient bien une masse blanche qui, vue au microscope, se montre formée de petites aiguilles agissant sur la lumière polarisée, mais il y a aussi de l'acide molybdique amorphe provenant de la décomposition de l'hydrate; si, en effet, on essaye de dissoudre ce corps dans l'eau, il y a un résidu blanc abondant qui ne se dissout pas : c'est de l'acide molybdique, et la liqueur filtrée laisse déposer par refroidissement le sel de sodium qui a été décrit précédemment.

J'ai essayé de me servir de la dissolution de l'hydrate molybdique dans l'iodate de lithium pour obtenir des molybdo-iodates contenant plus de deux molécules d'acide molybdique. A cette dissolution chaude j'ai ajouté successivement des sels de potassium, d'ammonium ou de sodium; dans ces conditions, elle laisse déposer par refroidissement les sels qui ont été précédemment décrits; il semble permis d'en conclure que ce sont là les seuls qui existent.

Molybdo-iodate de baryum.

Préparation. — Ce sel s'obtient facilement en partant du molybdo-iodate de sodium. On dissout à saturation ce

sel de sodium dans une grande quantité d'eau bouillante aiguisée d'acide azotique, puis on ajoute de l'azotate de baryum en excès. Cette addition ne produit aucun précipité; mais, dès qu'on laisse refroidir, on voit apparaître le sel de baryum qui bientôt envahit tout le liquide en formant une masse abondante et spongieuse, constituée par des cristaux qui semblent être des aiguilles extrêmement ténues et douées d'une action très énergique sur la lumière polarisée.

Desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique cette masse spongieuse se contracte énormément; elle devient très dure et légèrement jaunâtre. Mise de nouveau au contact de l'eau, elle redevient parfaitement blanche et se boursoufle peu à peu; elle finit par occuper un volume considérable par rapport à son volume primitif.

Le sel desséché dans le vide a une composition qui répond à la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, BaO, 2H^2O;$$

l'analyse donne, en effet, les nombres suivants :

		Calculé.
I^2O^5	41,2	41,19
MoO^3	35,59	35,51
BaO	18,94	18,86
H^2O	4,51	4,44
	100,24	100,00

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau : à la température ordinaire 1^{lit} d'eau en dissout $4^{gr},23$.

Le molybdo-iodate de baryum, ainsi que je l'ai dit précédemment, permet de préparer l'acide molybdo-iodique sans avoir recours à l'hydrate molybdique, qu'on se procure difficilement; il sert donc d'intermédiaire pour la préparation de l'acide molybdo-iodique à partir de l'anhydride molybdique du commerce.

Molybdo-iodates de strontium.

Ce sel, ainsi que tous ceux dont j'aurai à parler désormais, sauf toutefois celui de magnésium, s'obtient par l'action de l'acide molybdo-iodique sur l'azotate correspondant. On ne peut, en effet, préparer les sels alcalino-terreux et métalliques par double décomposition avec le sel de sodium; on n'obtient dans ces conditions que le molybdo-iodate de sodium lui-même qui, moins soluble, se dépose, ou bien des sels qui sont soit des mélanges, soit des sels doubles des deux métaux.

Préparation. — On porte à l'ébullition une molécule d'acide molybdo-iodique dissoute dans quinze à vingt fois son poids d'eau, on ajoute ensuite une molécule de nitrate de strontium. Tout d'abord, il ne se produit rien, mais dès les premiers moments du refroidissement, on voit se former à la surface un corps solide blanc qui, peu à peu, envahit tout le liquide; assez semblable au sel de baryum, il forme comme lui une masse spongieuse, constituée par de tout petits cristaux agissant sur la lumière polarisée.

En se desséchant dans le vide sur l'acide sulfurique, il se contracte énormément et se transforme en un corps très dur légèrement jaunâtre quand il est bien sec. C'est un sel acide de strontium répondant à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, 3SrO, 15H^2O.$$

J'ai trouvé, en effet :

		I.	II.	Calculé.
I......	33,31	43,77	»	43,54
O......	10,46			
MoO^3...		37,82	»	37,54
SrO...		10,22	10,3	10,12
H^2O...		9,07	»	8,8
		100,88		100,00

Ce sel est très peu soluble dans l'eau ; à la température de 15° environ, 1^{lit} d'eau en dissout 2^{gr},94 et 13^{gr},64 à la température de l'ébullition.

Le sel normal a pu être obtenu en faisant agir l'azotate de strontium sur le molybdo-iodate de lithium ; ce dernier sel est très soluble dans l'eau. Lorsqu'à une dissolution froide de ce molybdo-iodate on ajoute de l'azotate de strontium, aucun sel ne se dépose ; par évaporation lente on obtient un corps cristallisé qui contient toujours un petit excès d'acide molybdique provenant sans doute d'un commencement de décomposition. Ce sel est le molybdo-iodate normal de strontium ; il répond à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3), SrO, 3H^2O.$$

Les nombres trouvés ont été les suivants :

			Calculé.
I............	32,14	42,15	42,87
O............	10,01		
MoO^3........		37,82	36,96
SrO..........		12,92	13,22
H^2O.........		6,71	6,95
		99,60	100,00

Molybdo-iodate de calcium.

Le molybdo-iodate normal a été obtenu par l'action de l'acide molydo-iodique sur l'azotate de calcium ; le sel ne s'est déposé qu'en évaporant doucement le liquide. Il diffère notablement du sel de strontium obtenu dans les mêmes conditions ; ce n'est plus une masse spongieuse, mais un corps blanc pulvérulent formé de tout petits cristaux agissant sur la lumière polarisée. Sa composition est

représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, CaO, 6H^2O,$$

comme le montrent les nombres suivants :

			Calculé.
I............	32,55	42,76	42,5
O............	10,17		
MoO^3........		36,58	36,64
CaO.........		7,11	7,12
H^2O		13,47	13,74
		99,92	100,00

Ce molybdo-iodate alcalino-terreux est plus soluble dans l'eau que les précédents ; 1^{lit} d'eau en dissout $7^{gr},8$ à la température de 15° et $20^{gr},89$ à la température de 90°.

Molybdo-iodate de magnésium.

Préparation. — L'iodate de magnésium étant soluble dans l'eau, le molybdo-iodate s'obtient facilement par l'action de l'hydrate molybdique sur cet iodate. L'anhydride molybdique n'agit que très difficilement et donne fort peu de molybdo-iodate ; l'hydrate molybdique, au contraire, se dissout très facilement. En suivant une marche toute semblable à celle qui m'a permis d'obtenir les sels alcalins, on dissout à l'ébullition une molécule d'iodate de magnésium et peu à peu on ajoute deux molécules d'hydrate molybdique finement pulvérisé. Par refroidissement le molybdo-iodate cristallise.

Il est formé de cristaux prismatiques beaucoup plus nets que ceux des sels analogues et doués d'une action énergique sur la lumière polarisée.

Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, sa compo-

sition répond à la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, MgO, 6H^2O.$$

L'analyse donne, en effet :

			Calculé.
I............	33,19	43,4	43,38
O............	10,21		
MoO³........		37,4	37,4
MgO.........		5,27	5,20
H²O.........		13,99	14,02
		100,06	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau qui en dissout, par litre, $3^{gr},85$ à la température de 15° et $18^{gr},2$ à 100°.

Molybdo-iodates de zinc.

Préparation. — On fait agir une molécule d'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur une molécule de nitrate de zinc. Le sel cristallise très bien lorsqu'on évapore lentement sa dissolution. Il donne des cristaux prismatiques visibles très nettement au microscope et agissant énergiquement sur la lumière polarisée.

Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, sa composition est représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, ZnO, 5H^2O,$$

comme l'indiquent les nombres trouvés :

			Calculé.
I............	32,12	42,2	42,12
O............	10,08		
MoO³........		35,82	36,32
ZnO.........		10,27	10,21
H²O.........		11,6	11,35
		99,69	100,00

L'eau en dissout, à 15°, 4gr,08 par litre et 16gr,25 à la température d'ébullition.

L'acide molybdo-iodique en solution azotique donne avec l'azotate de zinc un sel acide, très soluble, qui se dépose en petits cristaux microscopiques lorsqu'on soumet la liqueur à l'évaporation.

Ce sel constitue un trimolybdo-iodate dont la composition est représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^3, ZnO, 16H^2O.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

			Calculé.
I............	34,29	45,06	44,83
O............	10,77		
MoO^3........		38,65	38,66
ZnO..........		3,43	3,63
H^2O.........		13,02	12,88
		100,16	100,00

Molybdo-iodate de cadmium.

Préparation. — Ce sel s'obtient en faisant agir à molécules égales le nitrate de cadmium sur l'acide molybdo-iodique en solution étendue et bouillante.

Bientôt, par refroidissement, ce molybdo-iodate de cadmium cristallise, mais on n'obtient que des cristaux très petits, difficiles à définir, qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée.

Ce sel, qui est parfaitement blanc, se contracte en séchant et se transforme en une masse compacte très dure et légèrement jaunâtre. C'est un molybdo-iodate acide dont la composition répond à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, 3CdO, 16H^2O.$$

L'analyse a donné, en effet :

			Calculé.
I..........	32,38	42,45	42,28
O..........	10,07		
MoO^3.....		36,54	36,46
CdO......		12,10	12,15
H^2O.......		8,81	9,11
		99,90	100,00

Ce sel est peu soluble dans l'eau.

Le molybdo-iodate normal n'a pu être préparé. Lorsqu'on fait agir l'azotate de cadmium sur le molybdo-iodate de lithium à chaud, il se produit tout d'abord un dépôt blanc constitué en majeure partie par de l'iodate de cadmium et dont la composition est variable; une fois ce dépôt terminé, le liqueur filtrée laisse déposer un molybdo-iodate identique au précédent.

Molybdo-iodate de manganèse.

Préparation. — On dissout une molécule d'acide molybdo-iodique dans environ quinze fois son poids d'eau, l'on ajoute à la dissolution bouillante une molécule de nitrate de manganèse. Il ne se produit aucun précipité, mais, par refroidissement, le molybdo-iodate de manganèse cristallise.

Il est formé de petites aiguilles microscopiques blanches ou très légèrement jaunâtres et douées d'une action très vive sur la lumière polarisée.

Par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, ce sel s'agglomère et se transforme en une masse dure et compacte; en même temps, il change de couleur et devient rouge brique; mis de nouveau au contact de l'eau, il reprend bientôt sa couleur jaunâtre et se boursoufle de telle façon qu'il finit par occuper un volume très grand par rapport à son volume primitif.

Lorsqu'il a été bien desséché et possède uniformément

la couleur rouge brique, il a une composition répondant à la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^4, 3MnO, 9H^2O,$$

ainsi que le montrent les nombres suivants :

			Calculé.
I..........	35,54	46,62	46,66
O..........	11,08		
MoO^3.....		40,17	40,24
MnO......		7,44	7,44
H^2O.......		6,08	5,66
		100,31	100,00

Le molybdo-iodate de manganèse est assez soluble dans l'eau ; à la température de 15°, 1^{lit} d'eau en dissout $17^{gr},05$ et $55^{gr},05$ à la température de 100°.

Molybdo-iodates de nickel.

Préparation. — Lorsqu'on fait agir l'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur l'azotate de nickel on n'obtient aucun précipité ; par refroidissement le molybdo-iodate de nickel ne se dépose pas. Pour obtenir ce sel, j'ai dû le précipiter de sa dissolution aqueuse et contenant de l'acide azotique, obtenue dans la réaction précédente, en ajoutant à celle-ci son volume environ d'alcool à 95°. Il se forme alors un précipité amorphe, légèrement verdâtre qui se rassemble facilement. Ce précipité, séparé et lavé, a été redissous dans l'eau bouillante et la liqueur filtrée, soumise à une évaporation très lente, a laissé déposer le sel sous forme de petits cristaux verdâtres qui paraissent être des prismes extrêmement petits et agissant fortement sur la lumière polarisée.

Le molybdo-iodate de nickel a une composition représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, NiO, 6H^2O,$$

comme cela résulte des nombres suivants :

			Calculé.
I..........	31,9	41,73	41,49
O.........	9,83		
MoO^3......		35,81	35,78
NiO.......		9,5	9,31
H^2O.......		13,49	13,42
		100,53	100,00

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau qui, à la température de 15° environ, en dissout, par litre, 5gr,43 et 21gr,8 à l'ébullition.

Lorsqu'on évapore une dissolution azotique d'acide molybdo-iodique additionnée de nitrate de nickel, à un certain degré de concentration, il se dépose un sel peu coloré formé de très petits cristaux qui, par dessiccation, prennent une teinte verdâtre.

C'est un sel acide dont la composition est représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, 2NiO, 15H^2O.$$

L'analyse a donné les nombres suivants :

			Calculé.
I..........	36,04	47,16	47,31
O.........	11,12		
MoO^3.....		40,75	40,79
NiO.......		4,39	4,25
H^2O.......		7,81	7,65
		100,11	100,00

Ce sel est très soluble dans l'eau.

Molybdo-iodates de cobalt.

Préparation. — De même que pour le sel de nickel, ce molybdo-iodate a dû être précipité par l'alcool de la

solution obtenue par action de l'acide molybdo-iodique sur le nitrate de cobalt. Il se forme un précipité amorphe, rose, que l'on redissout dans l'eau bouillante. Cette dissolution, filtrée et évaporée lentement, laisse déposer le molybdo-iodate de cobalt.

Il forme une masse compacte où l'on distingue nettement les cristaux beaucoup plus gros que dans le cas précédent. Ce sont des lamelles prismatiques, le plus souvent assez minces pour s'iriser de couleurs très vives, si on les regarde par transparence, et qui agissent très énergiquement sur la lumière polarisée.

La composition de ce sel est identique à celle du molybdo-iodate de nickel et correspond à la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, CoO, 6H^2O.$$

L'analyse donne, en effet :

			Calculé.
I	31,3	41,15	41,49
O	calculé		
MoO^3		35,85	35,78
CoO		9,41	9,31
H^2O		13,42	13,42
		99,83	100,00

Le dosage de l'oxygène n'a pu être fait à cause de la couleur rose du sulfate de cobalt, qui masque celle du permanganate.

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau, qui en dissout par litre $5^{gr},11$ à la température de 15°, et $22^{gr},27$ à la température d'ébullition.

Une dissolution d'acide molybdo-iodique, additionnée de nitrate de cobalt, a été soumise à l'évaporation ; aucun sel ne s'étant déposé, la liqueur concentrée a été traitée par l'acide azotique jusqu'à formation d'un précipité. Ce

dernier constitue un sel cristallisé, légèrement rose, et dont la composition est représentée par la formule

$$(I^2O^5, 2MoO^3)^5, CoO, 18H^2O.$$

L'analyse a fourni les résultats suivants :

		I.	II.	Calculé.
I....	36,41	47,88	»	47,59
O....	11,47			
MoO^3		40,45	»	41,04
CoO		1,98	1,95	2,14
H^2O		9,47	»	9,23
		99,78		100,00

Ce sel est très soluble dans l'eau.

Molybdo-iodate de cuivre.

Préparation. — Ce sel s'obtient facilement en faisant agir l'acide molybdo-iodique en solution étendue et chaude sur le nitrate de cuivre. Le molybdo-iodate de cuivre cristallise par refroidissement. Il est formé de petits cristaux microscopiques, colorés en vert pâle et agissant fortement sur la lumière polarisée.

Sa composition est représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, CuO, 3H^2O.$$

L'analyse a donné :

			Calculé.
I..........	33,71	44,26	44,24
O.........	10,55		
MoO^3		38,51	38,15
CuO		10,49	10,46
H^2O		7,5	7,15
		100,76	100,00

Il est plus soluble dans l'eau que ne le sont les autres sels en général; 1 litre d'eau en dissout $10^{gr},63$ à 15° et $25^{gr},55$ à l'ébullition.

Molybdo-iodate d'uranium.

Je place ici l'étude de l'action qu'exerce l'acide molybdo-iodique sur le nitrate d'urane, parce que dans cette étude se révélera un fait particulier que rien, jusqu'à présent, ne pouvait faire prévoir et dont on retrouvera immédiatement après un nouvel exemple à propos de l'argent, le dernier des métaux dont j'aurai à parler.

Lorsque, dans une solution étendue et froide d'acide molybdo-iodique, on verse de l'azotate d'urane, il ne se produit ni précipité, ni trouble d'aucune sorte, le liquide prend simplement une teinte jaune. On peut ainsi ajouter une molécule d'azotate d'urane pour une molécule d'acide molybdo-iodique. Mais alors, au bout de quelques instants, on voit peu à peu un trouble se produire; il s'accentue rapidement et bientôt se dépose un corps solide d'un jaune très clair, formé de très petits cristaux ayant une action énergique sur la lumière polarisée.

Essorée à la trompe, puis desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique, cette matière devient compacte, très dense, et prend en même temps une belle teinte jaune de cadmium. Mise de nouveau au contact de l'eau, elle se désagrège et reprend sa couleur pâle.

Je me suis assuré que cette substance n'est pas constituée par un mélange, en vérifiant plusieurs fois la constance de sa composition. Toutefois, cette dernière ne répond pas du tout à celle qu'il était permis de prévoir, d'après ce qui été exposé précédemment sur les molybdo-iodates. Il se passe là quelque chose de particulier, et, à propos de l'argent, on verra que, dans des circonstances

un peu différentes, un sel tout à fait analogue et bien cristallisé a pu être préparé.

Le molybdo-iodate d'uranium, obtenu dans la réaction précédente, a une composition complexe, représentée par la formule

$$4I^2O^5, 3MoO^3, 2(UO)^2O, 3H^2O.$$

L'analyse a, en effet, donné les résultats suivants :

	I.		II.		III.		Calculé.
I...	29,25	38,37	29,22	38,32	29,23	38,33	38,48
O..	9,12		9,1		9,1		
MoO^3.......		24,95					24,89
$(UO)^2O$.....		30,45					30,41
H^2O........		6,31					6,22
		100,04					100,00

Quelles que soient les raisons qui décident de la formation de ce sel complexe, son existence paraît résulter, d'une façon certaine, des nombres que m'ont fournis mes analyses.

Molybdo-iodate d'argent.

Lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans une dissolution bouillante de molybdo-iodate de sodium, on obtient un abondant précipité jaunâtre à peine soluble dans l'eau. La liqueur filtrée laisse déposer, par refroidissement et en très petite quantité, des paillettes jaune clair. Le précipité précédent est soluble dans l'eau chargée d'acide azotique, et la dissolution azotique, évaporée lentement, laisse déposer des petits cristaux jaunes identiques à ceux que donne la solution aqueuse; les uns et les autres ont même composition. Ces cristaux agissent sur la lumière

polarisée, mais leur action semble moins énergique que celle des molybdo-iodates précédemment décrits.

Ce sel d'argent se dépose anhydre de ses dissolutions et il a une composition complexe représentée par la formule

$$4I^2O^5, 3MoO^3, 4Ag^2O.$$

L'analyse donne, en effet :

I^2O^5	49,75	49,56
MoO^3	16,3	16,02
Ag^2O	34,47	34,42
	100,52	100,00

Nous retrouvons donc ici un sel ayant une constitution analogue à celle du molybdo-iodate d'uranium précédemment décrit. L'existence de ces deux sels semble indiquer qu'il existe une seconde combinaison de l'acide iodique et de l'acide molybdique, mais je n'ai pu préparer d'autres composés se rapportant à ce type.

L'acide molybdo-iodique, contrairement à ce qui se passe pour l'uranium, permet d'obtenir un molybdo-iodate d'argent tout à fait analogue à ceux qui ont été obtenus avec les autres métaux.

Lorsqu'à une molécule d'acide molybdo-iodique, en solution moyennement étendue et froide (33^{gr} d'acide dissous dans 200^{cc} d'eau), on ajoute deux molécules de nitrate d'argent, il se forme un abondant précipité gris jaunâtre et amorphe. Ce précipité est soluble dans un excès d'acide molybdo-iodique; si, en effet, à la liqueur où il s'est formé on ajoute une nouvelle molécule de cet acide, tout se dissout, et l'on obtient un liquide sirupeux, opalescent, ayant une grande analogie avec les dissolutions de fluorescéine.

Soumis à une évaporation lente, ce liquide laisse peu

à peu déposer de très belles petites aiguilles blanches, visibles seulement au microscope et douées d'une action extrêmement énergique sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool et donnent une solution opalescente.

Ils constituent probablement un molybdo-iodate acide d'argent, mais il m'a été tout à fait impossible de les séparer du liquide sirupeux où ils prennent naissance. En effet, si l'on essaye d'essorer à la trompe, tout passe à travers le disque de papier; à la filtration ordinaire, le liquide sirupeux passe très difficilement; au bout de plusieurs jours il cesse même de passer et il en reste cependant assez sur le filtre pour former avec les cristaux qui y sont demeurés une bouillie fluide.

Dans ces conditions je n'ai pu me rendre compte de la composition des cristaux obtenus.

Quoi qu'il en soit, le liquide opalescent obtenu en faisant agir deux molécules de nitrate d'argent sur deux molécules d'acide molybdo-iodique m'a permis de préparer un molybdo-iodate d'argent cristallisé, en tous points analogue à ceux des autres métaux.

Préparation. — On dissout deux molécules d'acide molybdo-iodique dans l'eau froide, on ajoute deux molécules de nitrate d'argent et l'on obtient le liquide opalescent dont il vient d'être question. A celui-ci on ajoute alors doucement deux nouvelles molécules de nitrate d'argent; à chaque goutte on voit se former un corps solide jaune, gélatineux, qui s'agglomère et tombe au fond du vase; quand on a ajouté tout le nitrate d'argent, le liquide s'est pris en masse et l'on pourrait presque retourner le vase sans que le liquide s'écoule.

Cette matière jaune est formée de cristaux microscopiques dont il est impossible de saisir la forme, mais qui exercent une action très vive sur la lumière polarisée.

Pour séparer la plus grande partie du liquide qui imprègne cette substance, on l'a essorée à la trompe pendant plusieurs heures ; ensuite elle a été desséchée dans le vide sur l'acide sulfurique. Elle se transforme alors en une matière d'un jaune moins vif, plus compacte et facile à réduire en poussière.

C'est un molybdo-iodate d'argent dont la composition doit être représentée par la formule

$$I^2O^5, 2MoO^3, Ag^2O, \tfrac{3}{2}H^2O.$$

L'analyse conduit en effet aux résultats suivants :

		Calculé.
I^2O^5	38,07	37,92
MoO^3	32,51	32,69
Ag^2O	26,38	26,33
H^2O	3,2	3,06
	100,16	100,00

CHAPITRE IV.

Action de l'acide métatungstique sur l'acide iodique et les iodates.

Après avoir montré que l'acide iodique peut se combiner à l'acide molybdique, M. Blomstrand [1] chercha s'il n'existait pas quelque combinaison analogue avec l'acide tungstique. Il put préparer de la façon suivante un sel de potassium très impur : il faisait agir l'acide iodique en proportion convenable sur le tungstate de potassium; un précipité épais d'acide tungstique se forme tout d'abord, puis ne tarde pas à se redissoudre. La liqueur ainsi obtenue laissa déposer en quelques heures des houppes bril-

[1] Blomstrand, *loc. cit.*

lantes qui ne contenaient pas d'acide iodique : c'était un tungstate acide de potassium ; ce dernier étant séparé, il se forma un magma cristallin blanc, d'aspect tout différent du précédent et ayant tendance à grimper le long des parois ; il était constitué par de très petites aiguilles quadratiques, mélangées à des lamelles hexagonales en petite quantité. M. Blomstrand attribue à cette substance la formule $I^2O^5, 2TuO^3, 2K^2O, 3H^2O$, bien que les résultats des analyses de même que l'examen microscopique en aient montré l'impureté.

Comme pour l'acide molybdique j'ignorais ces recherches de M. Blomstrand, lorsque j'obtins un sel un peu différent en faisant agir l'acide métatungstique sur l'iodate de potassium.

L'acide tungstique, même récemment préparé, est insoluble dans les dissolutions de l'acide iodique ou de ses sels; mais, de même qu'il se combine avec l'acide phosphorique, l'acide métatungstique peut se combiner à l'acide iodique.

Lorsqu'on mélange en proportions quelconques des dissolutions d'acide métatungstique et d'iodate de potassium ou d'ammonium, la liqueur reste bien limpide ; au bout de quelques heures seulement, elle commence à se troubler, devient laiteuse, et à partir de ce moment elle dépose très lentement un produit solide, blanc et d'apparence cristalline, bien que, au microscope, je n'aie jamais pu distinguer nettement la forme des cristaux qui n'ont aucune action sur la lumière polarisée. Comme le produit préparé par M. Blomstrand, celui-ci tend toujours à grimper le long des parois du vase où il se forme si celui-ci est ouvert. Cette substance est toujours la même quelles que soient les proportions des deux acides en présence ; elle est très peu soluble dans l'eau.

En faisant agir l'acide iodique sur des dissolutions de

métatungstates de potassium ou d'ammonium, légèrement acidulées par l'acide sulfurique, on obtient une réaction absolument semblable et un produit identique.

Avec l'acide iodique, les iodates de sodium et de magnésium, par exemple, les choses ne se passent plus ainsi et je n'ai jamais pu obtenir les composés correspondants.

Les métaux dont les iodates sont insolubles ou peu solubles donnent généralement des métatungstates solubles; si l'on fait agir l'acide iodique sur les dissolutions de ces métatungstates, on n'obtient pas de sel à acide complexe, mais l'iodate se dépose et, dans ces conditions, il cristallise très bien. En faisant agir, par exemple, l'acide iodique sur une dissolution chaude de métatungstate de baryum, on obtient de très beaux cristaux d'iodate de baryum; les aiguilles qui se forment atteignent plusieurs centimètres de longueur.

Les seules combinaisons de l'acide iodique avec l'acide métatungstique que j'ai pu préparer sont donc les deux sels de potassium et d'ammonium dont j'ai parlé plus haut.

Métatungsto-iodate de potassium.

On peut le préparer en mélangeant deux dissolutions froides d'acide métatungstique (1 molécule) et d'iodate de potassium (2 molécules); le liquide se trouble au bout d'une heure ou deux, puis laisse peu à peu déposer un produit blanc cristallisé, mais dont les cristaux sont assez petits, pour qu'il m'ait été impossible d'en distinguer la forme au microscope.

Plus simplement, on peut encore faire agir deux molécules d'acide iodique sur la dissolution d'une molécule de métatungstate de potassium; en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique, la réaction se fait mieux.

Le corps que l'on obtient ainsi a une composition

constante qui répond à la formule

$$2I^2O^5, 4TuO^3, 2K^2O, 8H^2O.$$

L'analyse donne, en effet :

		Calculé.
I^2O^5	34,74	34,65
TuO^3	47,92	48,13
K^2O	9,67	9,75
H^2O	7,48	7,47
	99,81	100,00

En réalité, ce sel est tout à fait analogue aux molybdo-iodates précédemment décrits, j'ai cru devoir doubler sa formule pour mettre en évidence l'acide métatungstique à partir duquel il a été préparé.

Il est très peu soluble dans l'eau; à la température de 15° environ, 1^{lit} d'eau en dissout $5^{gr},13$ et, à l'ébullition, $8^{gr},25$ seulement; il n'est guère plus soluble à chaud qu'à froid.

Métatungsto-iodate d'ammonium.

Le sel d'ammonium se prépare comme le sel de potassium et lui ressemble beaucoup.

Sa composition est représentée par la formule

$$2I^2O^5, 4TuO^3, 2(AzH^4)^2O, 12H^2O.$$

L'analyse a donné les résultats suivants :

		I.	II.	Calculé.
I	26,53	34,86	»	34,86
O	8,33			
TuO^3		48,41	»	48,44
$(AzH^4)^2O$		5,32	5,39	5,43
H^2O (par diff.)		11,41	»	11,27
		100,00		100,00

Il est également très peu soluble dans l'eau.

CONCLUSIONS.

Dans l'Introduction de ce Travail j'ai exposé une nouvelle méthode pour doser l'acide iodique; elle permet d'obtenir rapidement les poids de l'iode et de l'oxygène par l'emploi de liqueurs titrées et comporte une vérification précieuse des résultats obtenus.

J'ai repris l'étude de l'action exercée par l'acide sulfurique sur l'acide iodique et montré qu'elle conduit à la préparation de l'anhydride iodique cristallisé, d'un nouvel hydrate et de deux oxydes inférieurs de l'iode qui se combinent à l'acide sulfurique.

Dans la seconde Partie de ce Travail j'ai fait voir que l'acide phosphorique déshydrate partiellement l'acide iodique sans fournir de combinaison et donne au contraire un composé complexe avec l'anhydride iodique.

La troisième Partie a été consacrée à l'étude de l'action qu'exerce l'acide molybdique sur l'acide iodique et les iodates. J'ai préparé un acide molybdo-iodique cristallisé et vingt-sept molybdo-iodates.

Dans la quatrième Partie enfin j'ai préparé deux sels d'un acide métatungsto-iodique qui n'a pu être obtenu.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES MIROIRS DE VERRE DOUBLÉ DE MÉTAL DANS L'ANTIQUITÉ;

PAR M. BERTHELOT.

Voici de nouvelles recherches sur les miroirs de verre doublé de métal, usités à l'époque romaine, miroirs dont l'existence était indiquée par quelques textes antiques; mais la connaissance exacte ne pouvait être acquise sur les objets eux-mêmes. Ce sont ces objets que j'ai eus entre les mains, provenant de diverses origines.

Déjà j'avais examiné l'an dernier de petits miroirs de verre doublé de métal, trouvés dans des sépultures gallo-romaines (IIIe et IVe siècles) et qui m'avaient été remis par M. Th. Habert, conservateur du Musée archéologique de Reims (*Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XII, p. 451-459). J'ai constaté que le métal était du plomb et j'ai décrit la figure et le mode de fabrication des miroirs : j'ai montré que le verre avait été découpé avec un instrument tranchant dans un ballon soufflé, et le métal fondu, versé dans la concavité des minces capsules sphériques, en forme de verre de montre, obtenues par ce procédé. La garniture dans laquelle le miroir était serti autrefois avait disparu.

Dans ces derniers temps, trois miroirs analogues, provenant de localités différentes et fort éloignées les unes des autres, savoir la Thrace romaine et l'Egypte byzantine, ont été soumis à mon examen. Je dois remercier d'abord les savants qui ont bien voulu me confier ces précieux restes de l'antiquité : M. Guimet, fondateur du Musée si important qui porte son nom, et M. Dobrusky, directeur du Musée de Sofia ([1]). Ces miroirs offrent d'autant plus

([1]) M. Perdrizet, de l'École d'Athènes, m'en avait signalé l'existence.

d'intérêt qu'ils sont sertis dans leur garniture, ce qui en définit plus complètement les conditions de fabrication et d'usage.

I. — Miroir du musée de Sofia ([1]).

En 1885, sur les bords de l'Hèbre, près du village bulgare de Saladinovo, à une dizaine de kilomètres de la ville de Tatar-Bazardjick, on a découvert les restes d'un Nymphéon, temple rustique, dédié aux Nymphes Naïades du lieu par les Thraces, et en vogue aux IIe et IIIe siècles de notre ère. Entre autres objets, furent trouvés treize petits miroirs ronds de verre, montés sur un pied, enchâssés dans un cadre métallique. On y rencontra également des monnaies grecques, du temps de la dynastie des Sévères. C'est l'un de ces miroirs que M. Dobrusky a eu l'obligeance de m'adresser.

En voici la figure :

Fig. 1.

Endroit du miroir.

Le diamètre total de l'objet, miroir et garniture métal-

([1]) Les détails de la trouvaille ont été donnés par M. Dobrusky dans le *Bulletin de Correspondance hellénique*, t. XXI, p. 118; 1897.

lique compris, est de 47^{mm}; le tout est rond, avec trace d'un manche inférieur, rompu, dirigé suivant un rayon.

Fig. 2.

Envers du miroir.

Le miroir convexe de verre, d'un diamètre apparent de 25^{mm}, occupe le centre, sous la forme d'une calotte sphérique.

Garniture métallique. Endroit. — Le miroir de verre est encastré sous une couronne métallique plate, large de 11^{mm}, épaisse de 1^{mm} environ, limitée elle-même, en dehors et en dedans, par deux doubles lignes circulaires tracées dans le métal même. Entre ces deux lignes, un espace annulaire de 5^{mm}, dans lequel court une courbe sinusoïdale, formant guirlande festonnée.

Envers. — A l'envers, la couronne métallique n'offre aucun dessin, si ce n'est un cordon circulaire intérieur. Mais le miroir central est caché et maintenu par une plaque métallique circulaire indépendante (diamètre, 27^{mm}; épaisseur, 2^{mm}), sur laquelle on lit l'inscription suivante :

AXH
IƎƆIP
IM

c'est-à-dire

ἡ χάρις εἰμί = je suis la grâce.

D'après mes analyses, toute cette garniture est formée par du plomb métallique, industriellement pur, revêtu d'une couche épaisse et blanchâtre d'oxyde carbonaté.

Les diverses lignes, dessins et impressions de la garniture métallique paraissent avoir été exécutés non par moulage, mais par estampage, au moyen d'un modèle plus dur ou d'un instrument; la minceur et la mollesse du plomb mis en œuvre s'accordent avec ce genre de fabrication.

Miroir de verre. — Venons au miroir de verre. Sa surface visible est convexe et circulaire; mais, lorsqu'on détache la plaque métallique formant revers, on reconnaît que le verre a été découpé avec un outil, suivant la forme d'un polygone octogonal irrégulier, à bords mâchés par place et non fendus, précisément comme les miroirs de Reims. Son épaisseur, variable d'ailleurs, est voisine d'un quart de millimètre. L'enduit intérieur de métal oxydé qui le recouvre se détache en écailles, laissant la surface vitreuse attaquée et irisée.

Cet enduit même, épais d'un dixième de millimètre (ou un peu plus), a été formé à l'origine par du plomb fondu, dont l'éclat subsiste par places; mais il est aujourd'hui changé presque entièrement en un oxyde jaunâtre, irisé, en partie carbonaté, produit sous l'influence du temps, de l'air et de l'humidité. En raison de cette altération, le miroir a cessé de donner des images régulières.

Il ne saurait d'ailleurs s'agir ici ni d'amalgame, ni d'étamage, comme on l'avait cru d'abord; car la matière ne contient aucune trace de mercure, ni d'argent, ni d'étain en dose sensible. C'était à l'origine du plomb, industriellement pur, qui a été coulé dans la capsule vitreuse, en couche mince formant enduit et constituant le miroir.

L'opération est facile à reproduire, comme je m'en suis assuré avec un ballon de verre mince, de rayon semblable. On y place quelques fragments de plomb, que l'on fond en chauffant avec précaution le fond du ballon, et l'on étend le métal fondu en couche aussi mince que possible sur la surface du verre, en inclinant celui-ci dans diverses directions successives.

On peut aussi fondre le plomb dans une capsule de porcelaine, et le verser dans l'intérieur du ballon légèrement chauffé, puis l'étaler par une agitation convenable. Il convient de nettoyer avec soin le verre et de le dessécher, avant d'y couler le plomb. Cela fait, on perce le fond du ballon sur un point avec une pointe de ciseaux, on en détache le col et l'on découpe dans le fond une ou plusieurs capsules de verre, dont la concavité demeure revêtue de plomb fondu ; la surface convexe fait miroir et réfléchit les images avec une grande netteté.

En somme, nous possédons un petit miroir de verre doublé de métal, déposé au Nymphéon comme objet votif. Il était susceptible d'être tenu à la main ou pendu à la ceinture, miroir d'enfant ou de femme, ou bien encore ornement d'appartement. Par sa forme et ses dimensions, il se rapproche beaucoup de certains petits miroirs que l'on vend aujourd'hui à Florence ; sauf cette circonstance que les miroirs modernes sont plans, plus épais et plus brillants, entourés de bronze au lieu de plomb.

Je crois utile de dire ici quelques mots d'un objet de plomb trouvé par M. Habert, dans ses fouilles de Reims, et qu'il m'a soumis, dans la pensée que c'était peut-être la garniture d'un miroir. C'est un anneau aplati, légèrement elliptique, dont les deux diamètres extérieurs sont 55^{mm} et 53^{mm}, les deux diamètres de l'ouverture intérieure 38^{mm} et $35^{mm},5$; par conséquent, la largeur du métal de l'anneau est de 9^{mm} ; son épaisseur est de 1^{mm} environ. A la surface, entre deux circonférences légèrement saillantes, il existe

un dessin estampé, formé par une série de lignes droites inclinées sur la direction du diamètre et se rencontrant deux à deux, de façon à constituer une série de doubles V ouverts alternativement en dehors et en dedans, avec une ligne droite au milieu, dirigée vers le centre :

/Λ\\V/

Le métal est du plomb industriellement pur, avec patine de carbonate. Cet anneau aplati ne présente au revers ni queue, ni griffe, ni trace d'attache quelconque, ayant pu servir à fixer soit un miroir de verre, soit une plaque de plomb, placée derrière ce miroir, comme dans les autres objets décrits dans le présent Mémoire. Il est dès lors difficile de croire qu'il ait appartenu à un miroir.

II. — Premier miroir d'Antinoé a garniture de platre.

Le musée Guimet a effectué pendant les années 1896-1898, dans les ruines de la ville égyptienne d'Antinoé, des fouilles qui ont amené, entre autres résultats, la découverte de quatre nécropoles d'époque différente, et spécialement romaine, byzantine et copte. Parmi les nombreux objets trouvés dans les sépultures, on a signalé plusieurs miroirs de verre doublé de métal, appartenant à deux types différents. Ce sont deux de ces miroirs que M. Guimet a soumis à mes analyses : l'un grossier et serti dans un grand cadre de plâtre ; l'autre plus délicat, à garniture métallique. Ils ne sont ni étamés, ni amalgamés, contrairement aux apparences, et ils ne renferment ni mercure, ni argent, ni étain : le plomb (industriel) seul est entré dans leur fabrication.

Je parlerai d'abord du premier, dont il existe deux exemplaires dans les vitrines du Musée. Ils ne possèdent d'ailleurs aucune garniture métallique.

Garniture de plâtre. — Le cadre de plâtre est constitué par un pentagone, formé d'une base de 90mm, de deux côtés à peu près verticaux de 80mm, le tout surmonté par deux côtés de 70mm, qui se rejoignent à angle aigu, de

Fig. 3.

façon à constituer un fronton triangulaire. La hauteur maxima, du sommet anguleux à la base, est de 140mm; l'épaisseur moyenne du cadre, 8mm. Ce cadre a été teint autrefois d'une couleur rougeâtre; sur le pourtour de la face principale règne une large rainure, noircie par une matière organique.

Au centre de la partie quadrangulaire, l'artisan antique a pratiqué une excavation grossière, de forme arrondie, ou plutôt elliptique, d'un diamètre voisin de 50mm; là se trouve logé, à même sur le plâtre, un miroir de verre convexe, grossièrement découpé. Autour de cette excavation, aux quatre coins et au-dessus, on a pratiqué dans le plâtre cinq cavités plus étroites, où ont été logés des fragments de verre irréguliers, beaucoup plus petits, provenant du même ballon dans lequel a été taillé le miroir principal. Un de ces fragments est carré, quatre sont triangulaires; le plus grand se trouve dans l'espace triangulaire supérieur. J'ai détaché moi-même ces morceaux de verre brisés, qui avaient été fixés directement sur le plâtre, par un encollage fait avec une matière organique. En outre, le cadre porte cinq marques creuses, arrondies, distribuées autour

du miroir et noircies au fond. Au-dessous de la pointe du triangle supérieur, il existe un trou, percé de part en part, comme pour servir à suspendre le miroir.

Quant au miroir de verre, il porte encore quelques traces métalliques, que j'ai pu même aviver par un traitement acide ménagé. On retrouve ainsi un métal net, que la pointe d'un canif a quelque peine à détacher du verre. Ce métal est constitué par du plomb, sans mercure, ni cuivre, ni argent, ni étain, ni antimoine.

Il est assurément étrange de voir un miroir de verre aussi grossier, entouré de fragments irréguliers du ballon soufflé qui a servi à le fabriquer, en guise d'ornements, tels qu'aurait pu les disposer un enfant; le tout enchâssé dans un grand cadre de plâtre suspendu.

Était-ce là réellement un objet de toilette ou bien une amulette domestique? C'est ce que nul indice ne permet de décider.

III. — Autre miroir d'Antinoé, a garniture métallique.

Ce miroir a été trouvé dans une tombe byzantine, entre les mains d'une fillette. Il est assez élégant et comparable à celui de Sofia, quoique construit un peu différemment. C'est également un miroir de verre, convexe, doublé de métal, serti dans une garniture métallique, non pourvu d'une queue destinée à le tenir à la main, mais muni, à la partie supérieure, d'une bague ou anneau de suspension métallique. Ce miroir est beaucoup plus brillant que les précédents; la surface métallique ayant conservé une grande partie de son éclat, et fournissant encore des images aussi nettes qu'un miroir d'aujourd'hui, bien qu'enlevée par places. Voici la figure du miroir, vu de face.

Le diamètre du cercle de verre apparent est de 33^{mm}, c'est-à-dire supérieur d'un tiers à celui de Sofia; mais la

couronne métallique qui l'entoure est plus étroite, et large seulement de 5^{mm} à 6^{mm}, épaisse de $1^{mm},5$ environ.

Fig. 4

Miroir d'Antinoé.

Elle est limitée de part et d'autre par deux circonférences métalliques de points saillants, que sépare une rainure, profonde de $1^{mm},5$ environ.

Autour de cette couronne règne une série de quatorze petites roses saillantes, également métalliques, d'un diamètre égal à 5^{mm}, rattachées chacune par un point seulement à la couronne. Par suite, le diamètre central du miroir, mesuré horizontalement, monte à 54^{mm}; mais il est plus compliqué dans la direction verticale.

En effet, en haut, la couronne est jointe à un anneau

métallique (diamètre extérieur : 20^{mm}; intérieur : 16^{mm}), qui servait à suspendre le miroir, soit au cou, soit à la ceinture. En bas et au-dessous de la couronne répond à ce cercle un petit quadrilatère, à parois latérales un peu inclinées, épais de 2^{mm} environ et sur lequel se trouve un dessin que l'oxydation a rendu confus. L'ensemble de cette garniture métallique a dû être obtenu par moulage, d'après sa forme et son épaisseur.

Le revers de ce miroir n'était pas destiné à être vu; il ne porte aucun dessin et est fort grossier. De ce côté, la garniture métallique se trouve pourvue de quatre pattes grossières, larges de 2^{mm} à 3^{mm}, longues de 15^{mm} à 20^{mm}, qui sont rabattues horizontalement aux quatre coins du miroir de verre, de manière à le maintenir pressé contre le métal.

Le miroir de verre lui-même, vu de ce même revers et par son côté concave, est presque entièrement apparent, au lieu d'être masqué par un cercle de plomb comme celui de Sofia. Il se présente comme un fragment concave, carré, peu régulier, dont les quatre angles ont été enlevés, le tout découpé comme par des ciseaux dans un ballon de verre. L'épaisseur du verre est voisine d'un demi-millimètre.

Au point de vue de la composition chimique, la garniture et l'enduit métallique du miroir sont également constitués par du plomb, industriellement pur, ne renfermant ni mercure, ni cuivre, ni argent, ni antimoine, ni étain en dose sensible. La garniture est recouverte d'une patine d'oxyde de plomb carbonaté, beaucoup moins blanche que celle du miroir de Sofia; ce qui m'avait fait, à première vue, soupçonner la présence de cuivre ou d'étain, que je n'ai point retrouvés par l'analyse. Cette différence est également manifeste dans l'enduit ou patine du revers, qui recouvre à la fois la garniture et le métal coulé à la

surface du verre. Elle est due sans doute à ce que l'oxydation du métal à Sofia s'est accomplie au sein d'un milieu beaucoup plus humide qu'à Antinoé.

En fait, si l'on gratte avec un canif l'enduit du miroir, on dégage aisément le métal par petites lamelles ou rognures, débarrassées d'oxyde, et qui en permettent l'examen approfondi. La couche métallique initiale, versée sur le métal, avait certainement plus d'un dixième de millimètre d'épaisseur. C'est en raison de ces circonstances que le plomb coulé à la surface concave du miroir s'est bien mieux conservé et nous donne une idée plus exacte de l'éclat originel du miroir et de la netteté des images qu'il était susceptible de fournir, netteté presque aussi grande actuellement que celle des images obtenues aujourd'hui par l'opération décrite à la page 437.

En résumé, il résulte de cette étude que l'industrie des miroirs de verre doublé de métal était répandue dans tout l'Empire romain, depuis les Gaules et la Thrace jusqu'en Égypte : miroirs de petite dimension, très minces, découpés dans des ballons de verre soufflés, ce qui leur communiquait une forme convexe. Dans la concavité du ballon intact, ou bien dans celle des capsules déjà découpées, on coulait une couche mince de plomb fondu ; le verre était si mince qu'il n'éclatait pas au contact du métal brûlant. Cela fait, on ajustait le miroir dans une garniture de métal, de plâtre, ou d'autres substances, telles que du bois. Je n'ai pas, jusqu'ici, connaissance expérimentale de l'emploi de l'étain pour un pareil usage, quoique cet emploi ait été consigné dans un texte d'Alexandre d'Aphrodisie. Les miroirs ainsi obtenus sont brillants et donnent des images nettes, comme le montre celui d'Antinoé ; mais ils sont altérables par l'air humide. Leur fabrication a continué pendant le moyen âge, ainsi que l'attestent les textes de Vincent de Beauvais, que j'ai cités précédemment (*Annales de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XII,

p. 458). Elle a duré jusqu'au xve siècle, époque où la découverte des propriétés de l'amalgame d'étain a permis d'étendre à froid le métal sur des surfaces planes et de donner au verre une solidité suffisante et une épaisseur convenable pour le dresser parfaitement, en même temps qu'on apprenait à le tailler régulièrement au diamant. On reconstitue ainsi l'histoire de toute une industrie.

SUR QUELQUES ALLIAGES MÉTALLIQUES ANTIQUES;

PAR M. BERTHELOT.

Parmi les métaux soumis récemment à mon examen par M. Habert, comme trouvés dans ses fouilles à Reims, il en est deux que je crois utile de signaler, en en donnant l'analyse.

1. L'un est une sorte de bouton ovoïde ou plutôt conoïde, pesant, terminé en pointe mousse d'un côté, et de l'autre, aplati et percé d'un trou, comme s'il avait été fixé à l'origine sur un objet qui a disparu. La hauteur de ce bouton est de 15^{mm} environ, son plus grand diamètre de 12^{mm}. Il est blanc, brillant, à peine terni par son long séjour souterrain. L'analyse a donné, sur 100 parties :

Argent	86,73
Cuivre	11,55
Plomb	1,50
	99,78

2. L'autre est une sorte de macaron métallique, rougeâtre, composé de deux anneaux concentriques, soudés par l'une des circonférences qui les limitent, avec ouverture centrale de 25^{mm} de diamètre. L'anneau supérieur est

légèrement concave; ses diamètres sont de 25^{mm} (ouverture) et 44^{mm} (circonférence soudée) : la largeur est dès lors 9^{mm}; l'épaisseur, un demi-millimètre environ, abstraction faite de la double patine. L'anneau extérieur et inférieur est, au contraire, convexe, assez fortement cintré par emboutissage; son diamètre intérieur est de 44^{mm}, son diamètre extérieur 54^{mm} : ce qui donne 5^{mm} pour la projection de chaque côté de cet anneau sur le plan horizontal; la projection verticale étant à peu près égale, son développement serait d'environ 8^{mm}. L'épaisseur (abstraction faite des patines) est de 2^{mm} environ, c'est-à-dire quadruple de celle de l'anneau intérieur.

Le métal des deux anneaux offre les mêmes colorations et les mêmes patines. On a analysé un fragment de l'anneau intérieur, en ayant soin de gratter les patines. On a trouvé, sur 100 parties :

Cuivre	70,05
Plomb	2,10
Zinc	26,05
Étain	1,42
	99,62

Les deux patines, situées aux parties inférieure et supérieure de cet objet, ont des aspects et compositions différents, tout en étant exactement les mêmes pour les deux anneaux. La patine inférieure est blanchâtre, vert-de-grisée, grenue, formée de carbonates de cuivre, zinc, plomb, chaux, avec atakamite (oxychlorure). La patine supérieure est luisante et comme vernie, noirâtre, constituée surtout par du protoxyde de cuivre, mêlé avec un sel verdâtre et une matière organique. Elle semble dériver d'un enduit appliqué, lors de la fabrication de l'objet, à sa surface, de façon à lui communiquer une teinte bronzee, jugée plus artistique. Ce macaron, suivant toute vraisemblance, n'a jamais servi à sertir un miroir, comme l'hypo-

thèse en avait été faite. C'était l'ornement ou l'accessoire d'un objet en bois, cuir ou métal, qui a disparu.

Je n'ai pas parlé jusqu'ici d'un caractère remarquable qu'il présente. En effet, si l'on enlève les patines, à l'aide d'un outil, sur l'un ou l'autre des anneaux, à leurs surfaces supérieure et inférieure aussi bien qu'à leur tranche, le métal rouge apparaît avec des parties jaunes et éclatantes : ce qui a fait penser à quelques personnes que cet objet avait dû être réellement doré à l'origine. En réalité, il n'en n'en est rien. L'objet est constitué par du cuivre, allié de zinc, plomb, étain, et c'est le corps de l'alliage qui possède la couleur jaune doré d'un laiton. Mais il a subi, sous l'influence de l'air humide, dans la terre, une oxydation lente; le protoxyde de cuivre résultant a recouvert toute la surface originelle, en demeurant au-dessous des patines.

Quand on enlève avec précaution ces patines, le protoxyde de cuivre apparaît; c'est seulement en le grattant avec un outil de fer que l'alliage primitif devient manifeste. De là l'apparence pseudo-dichroïque du métal et deux illusions possibles :

L'une consisterait à regarder l'objet comme formé par du cuivre pur ou presque pur, d'après son apparence actuelle;

L'autre, à envisager les traces du frottement comme le reste d'une dorure antique.

Il n'est peut-être pas inutile de signaler la possibilité de semblables erreurs aux archéologues.

THÉORIE DES DÉFORMATIONS PERMANENTES DES MÉTAUX INDUSTRIELS ; LIMITE D'ÉLASTICITÉ ;

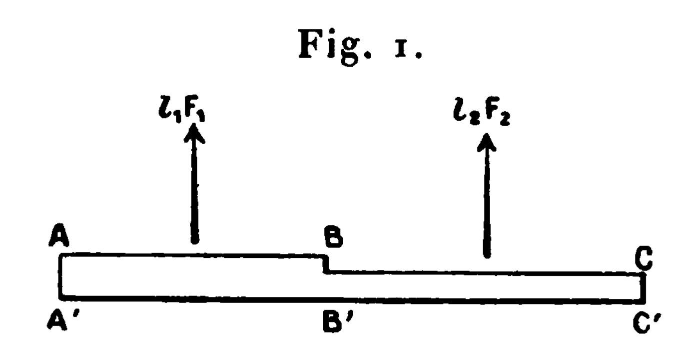
PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

TROISIÈME MÉMOIRE.

38. Je me propose de rechercher, dans le Mémoire actuel, la forme particulière de la fonction Φ, qui définit le rôle du ciment visqueux, pour une structure particulièrement simple, et d'en faire quelques applications. Je me bornerai à traiter un problème plan, analogue au problème dans l'espace.

Un liquide visqueux occupe deux joints d'inégale épaisseur ABB'A', BB'C'C, qui communiquent librement l'un avec l'autre en BB' (*fig.* 1); le liquide ne peut s'échapper ni en AA', ni en CC', ni latéralement.

Fig. 1.



La conservation du volume total équivaut à la conservation de la surface totale AA'CC'. On exerce sur AB un effort F_1 et sur BC un effort F_2 par unité de surface. On demande quel mouvement lent prendront les parois AB, BC.

Je supposerai, dans le Mémoire actuel, que ces parois restent planes et se déplacent parallèlement, de sorte que l'épaisseur de AA'BB' reste uniforme, ainsi que l'épaisseur de BB'CC'. Soient l_1 la longueur AB, l_2 la longueur BC, h_1, h_2 les épaisseurs AA', CC'.

Le mouvement du fluide très visqueux dans ces espaces très étroits est toujours tellement lent que l'accélération est négligeable. Ce sont donc les équations du mouvement permanent

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = \mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right),$$

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} = \mu\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right),$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0,$$

qu'il faut intégrer, avec les conditions suivantes aux parois,

$$\left.\begin{aligned} &x = 0, &&(\mathrm{AA'}),\\ &x = l_1 + l_2, &&(\mathrm{CC'}),\end{aligned}\right\} \quad u = 0, \quad v = 0, \quad \text{vitesse nulle};$$

$$\left\{\begin{aligned} &y = 0, && (\mathrm{A'B'C'}), && u = 0, && v = 0, && \text{vitesse nulle},\\ &y = h_1, && 0 < x < l_1, \quad (\mathrm{AB}), && u = 0, && v = \frac{\partial h_1}{\partial t},\\ &y = h_2, && l_1 < x < l_2, \quad (\mathrm{BC}), && u = 0, && v = \frac{\partial h_2}{\partial t},\end{aligned}\right.$$

et enfin

$$\left\{\begin{aligned} &y = h_1, && -\int_0^{l_1} p\,dx = l_1 F_1,\\ &y = h_2, && -\int_{l_1}^{l_2} p\,dx = l_2 F_2.\end{aligned}\right.$$

Conservées sous cette forme les conditions à la paroi fourniraient une solution très compliquée. Cette solution se simplifie considérablement comme dans tous les problèmes analogues, lorsque le rapport de l'épaisseur h à la longueur l est très petit, ce qui permet de négliger de petites perturbations d'un mouvement simple près des bouts AA', CC' et de la jonction BB'.

39. Occupons-nous donc séparément du joint AA'B'B.

On satisfait aux équations en prenant

$$u = Dy^2 + D_1 y + D_2 - x(3Cy^2 + 2C_1 y + C_2),$$
$$v = Cy^3 + C_1 y^2 + C_2 y + C_3,$$
$$p = -\mu\rho(3Cy^2 + 2C_1 y + C_2 - 3Cx^2 + 2Dx + E).$$

Les constantes C, D, E sont déterminées par les conditions aux parois, ainsi qu'il suit :

$$y = 0 \ldots\ldots \quad D_2 = 0, \quad C_2 = 0, \quad C_3 = 0,$$

$$y = h_1 \ldots\ldots \left\{ \begin{array}{ll} Dh_1^2 + D_1 h_1 = 0, & 3Ch_1^2 + 2C_1 h_1 = 0, \\ Ch_1^3 + C_1 h_1^2 = \dfrac{\partial h_1}{\partial t}; & \end{array} \right.$$

d'où

$$C = \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right), \qquad C_1 = -\frac{3}{2}Ch_1, \qquad D_1 = -Dh_1.$$

Le débit total U à travers toute l'épaisseur du joint est

$$U = \int_0^{h_1} u\,dy = -\frac{Dh_1^3}{6} - x\frac{\partial h_1}{\partial t}.$$

La condition que le débit soit nul à l'extrémité AA', qui est fermée, donne $D = 0$. Portant ces valeurs dans p, il vient

$$p = -\mu\rho\left\{E - 3[x^2 + y(h_1 - y)]\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)\right\}.$$

La pression à laquelle correspond cette solution est donc un peu variable dans l'épaisseur de la couche; elle prend la même valeur sur les deux parois AB, A'B'. On a donc

$$l_1 F_1 = -\int_0^{l_1} p\,dx = \mu\rho\left[El_1 - l_1^3\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)\right].$$

Cette force F_1 est appliquée en un point x_1 défini par l'équation

$$l_1 F_1 x_1 = -\int_0^{l_1} px\,dx = \mu\rho\left[\frac{1}{2}El_1^2 - \frac{1}{4}l_1^4\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)\right].$$

Enfin, la pression et le débit au point de jonction BB′ des deux joints ont les valeurs

$$p_1 = -\mu\rho\left[E - 3\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)l_1^2\right],$$

(1) $$U_1 = -l_1\frac{\partial h_1}{\partial t}.$$

Éliminons la constante E, au moyen de p_1,

(2) $$l_1 F_1 = -p_1 l_1 + 2\mu\rho l_1^2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right),$$

(3) $$l_1 F_1 x_1 = -\frac{1}{2}p_1 l_1^2 + \frac{5}{4}\mu\rho l_1^3\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right).$$

Ce sont ces dernières équations (1), (2), (3), qui vont nous servir.

40. Pour le second espace BB′C′C, comptons de même le flux positivement de l'extrémité fermée CC′ vers la jonction des deux BB′, nous aurons, avec la même pression p_1,

(1′) $$U_2 = -l_2\frac{\partial h_2}{\partial t},$$

(3′) $$l_2 F_2 = -p_1 l_2 + 2\mu\rho l_2^2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_2^2}\right),$$

(2′) $$l_2 F_2 x_2 = -\frac{1}{2}p_1 l_2^2 + \frac{5}{4}\mu\rho l_2^3\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_2^2}\right).$$

La conservation de la matière nous donne

(4) $$U_1 + U_2 = 0 \quad \text{ou} \quad l_1\frac{\partial h_1}{\partial t} + l_2\frac{\partial h_2}{\partial t} = 0.$$

Nous pouvons enfin éliminer la pression p_1 entre les équations (2), (2′), ce qui donne

(5) $$F_2 - F_1 = +2\mu\rho\left[l_2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_2^2}\right) - l_1\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)\right].$$

Les équations (4) et (5) montrent comment varient simultanément les épaisseurs h_1, h_2, sous l'influence des

forces constantes ou variables F_1, F_2. L'équation (5), en particulier, montre que ce mouvement ne dépend que de la différence des forces F_1, F_2 par unité de surface.

Il est évident qu'on peut, sans rien changer, augmenter F_1 et F_2, ce qui revient à ajouter une pression uniforme, sans effet sur un liquide incompressible.

41. Considérons maintenant un milieu *plan* indéfini, construit à peu près comme un mur en briques. Les grains métalliques élastiques ont la forme de rectangles, de côtés $2l_1$ et $2l_2$; les joints qui les séparent ont des épaisseurs $2h_1$ et $2h_2$. Dans toute déformation homogène, le ciment visqueux se transportera des joints horizontaux vers les joints verticaux, en raison de la différence $N_2 - N_1$ des forces élastiques normales aux faces $2l_1$, $2l_2$. Je laisse de côté le rôle des forces élastiques tangentielles. Ces forces normales N_2, N_1 sont identiques aux forces F_2, F_1 de la formule (5); il est, en effet, indifférent que les joints soient en ligne ou à angle droit, puisque nous négligeons l'inertie du ciment visqueux et que nous supposons l'épaisseur h très petite par rapport à l. Par raison de symétrie, dans le milieu indéfini, le ciment visqueux s'écoule également à droite et à gauche (*fig.* 2); chaque demi-joint est le siège des mouvements dont la loi est résumée dans les formules (4), (5).

42. *Traction.* — Supposons que nous étudions l'allongement dans le sens Ox, sous l'action d'une force N, par unité de surface, la force N_2 étant nulle : l'équation (5) donne

$$N_1 = 2\mu\rho\left[l_1\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right) - l_2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_2^2}\right)\right].$$

Intégrée par rapport au temps, en négligeant les variations de l_1 et de l_2, cette équation donne

$$\int_0^t N_1\,dt = 2\mu\rho\left(\frac{l_1}{h_1^2} - \frac{l_2}{h_2^2}\right) + \text{const.}$$

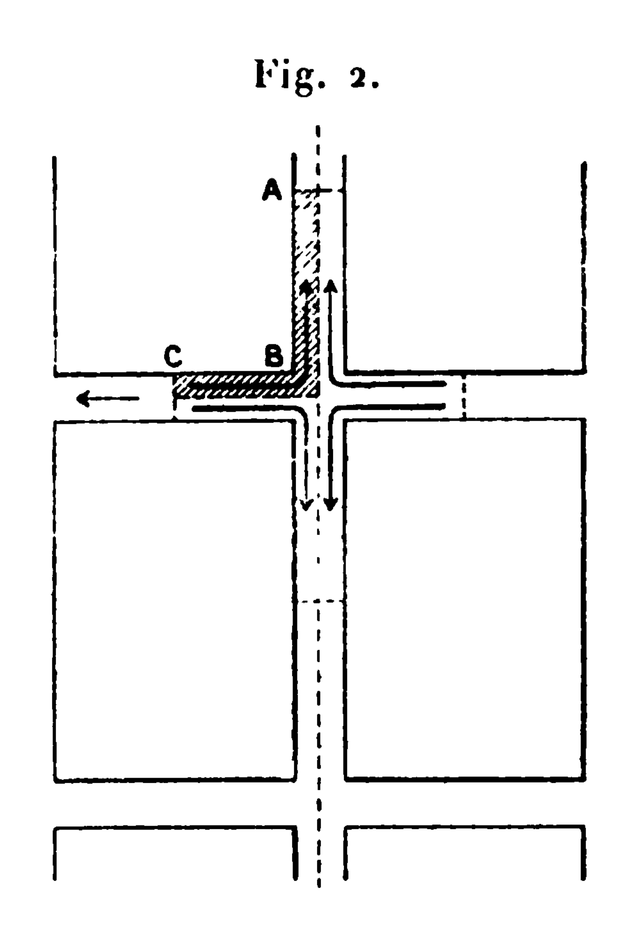
L'équation (4) donne, dans les mêmes conditions,

$$l_2 h_2 = l_1 (\mathrm{H} - h_1),$$

ce qui permet d'éliminer h_2 et donne

$$(\mathrm{I}) \qquad \mathrm{I} = \int_0^t \mathrm{N}_1 dt = \frac{2\mu\rho}{l_1^2}\left[\frac{l_1^3}{h_1^2} - \frac{l_2^3}{(\mathrm{H}-h_1)^2}\right] + \text{const.}$$

Fig. 2.



C'est cette équation qui, résolue par rapport à h_1, fera connaître la fonction Φ de mon premier Mémoire

$$(\mathrm{II}) \qquad h_1 = \Phi\left(\frac{\int \mathrm{N}_1 dt - \text{const.}}{\mu\rho}\right)$$

pour la structure rectangulaire qui vient d'être étudiée.

Je ne m'occupe pas du point d'application des forces : dans la déformation homogène, ces forces sont, par symétrie, appliquées au milieu des faces.

43. Malheureusement, même dans ce cas si simple, pour passer de (I) à (II), il faudrait résoudre une équation du quatrième degré en h; il faut donc discuter sur la forme (I).

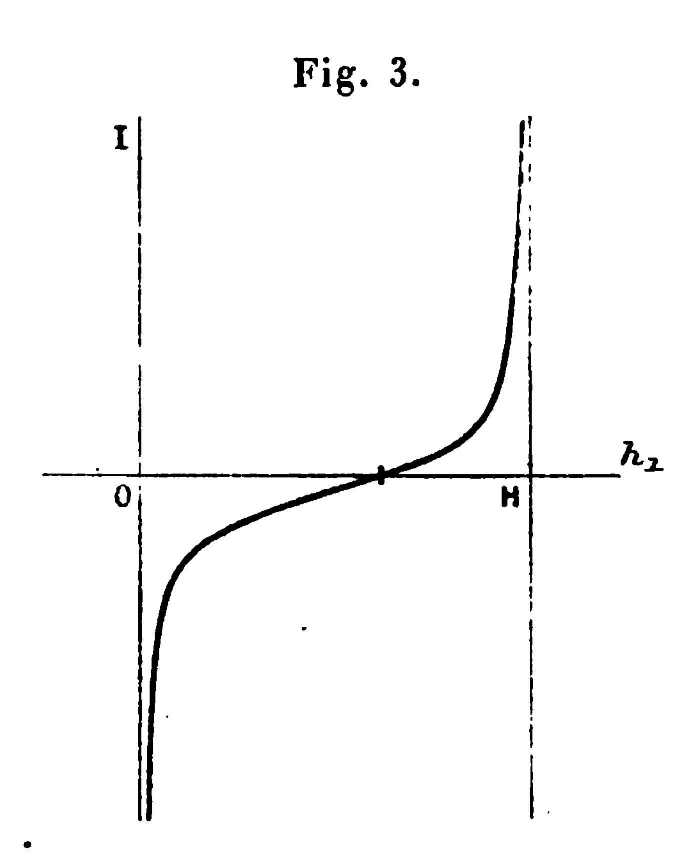
Tout d'abord, je remarque qu'une hétérotropie de structure ($l_1 \neq l_2$) *permet de construire avec des matériaux*

isotropes un milieu isotrope au point de vue purement élastique, mais non au point de vue des déformations permanentes. Il est permis de penser que le fer *misé,* les tôles laminées, les fils étirés jouissent d'une propriété de ce genre, assez régulièrement répartie; que les matières forgées prennent une structure analogue, mais très irrégulière.

Les épaisseurs limites de l'un des joints, lorsque l'autre est entièrement fermé, sont respectivement H pour le premier, et $H l_1 : l_2$ pour le second.

Prenons I en ordonnée, h_1 en abscisse (*fig.* 3); toute la courbe est comprise entre les asymptotes $h_1 = 0$ et $h_1 = H$;

Fig. 3.



cette courbe n'a pas de centre quand l_1 diffère de l_2; la courbe se rapproche d'ailleurs très vite de ses asymptotes, avec lesquelles elle a un contact double.

La courbe a un point d'inflexion pour

$$\frac{H - h_1}{h_1} = \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^{\frac{3}{4}}.$$

En ce point, l'inclinaison de la courbe est

$$\frac{\partial I}{\partial h_1} = -\frac{4\mu\rho}{l_1^2}\left[\left(\frac{l_1}{h_1}\right)^3 + \left(\frac{l_2}{H - h_1}\right)^3\right] = \frac{-4\mu\rho\, l_1}{h_1^3}\left[1 + \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^{\frac{3}{4}}\right]$$

Enfin, si nous prenons arbitrairement $I = 0$ pour ce point d'inflexion, la constante d'intégration est donnée par

$$\text{const.} = -\frac{2\mu\rho l_1}{h_1^2}\left[1 - \left(\frac{l_2}{l_1}\right)^{\frac{3}{2}}\right].$$

Ce point est au milieu de la distance H lorsque les rectangles sont des carrés ($l_1 = l_2$).

La *fig.* 3 est construite pour $l_2 = 2l_1$ environ.

44. Dans ce milieu indéfini, soumis à une déformation homogène, la pression p_1 aux angles est partout la même à chaque instant. On peut éliminer h_1 et h_2 entre (2), (2′) et (4); après intégration, on obtient ainsi la relation entre p_1, F_1, F_2, et les dimensions des grains élastiques l_1, l_2 :

$$\sqrt{\frac{l_1^3}{C_1 + \int_0^t (F_1 + p_1)\,dt}} + \sqrt{\frac{l_2^3}{C_2 + \int_0^t (F_2 + p_1)\,dt}} + \frac{l_1 H}{\sqrt{2\mu\rho}}.$$

Cette relation contient naturellement deux constantes d'intégration C_1, C_2, qui dépendent du choix de l'origine du temps; il n'y a donc pas grand avantage dans cette élimination. Il vaut mieux conserver en évidence les forces elles-mêmes, et la valeur correspondante de h_1 :

$$\frac{F_1 + p_1}{F_2 + p_1} = -\frac{l_1^2}{l_2^2}\,\frac{(H - h_1)^2}{h_1^2};$$

d'où

$$(6) \qquad -p_1 = \frac{F_1 h_1^2 l_2^2 + F_2 (H - h_1)^2 l_1^2}{h_1^2 l_2^2 + (H - h_1)^2 l_1^2}.$$

Dans le cas d'une traction simple, $F_2 = 0$, l'équation se réduit à

$$(6') \qquad -p_1 = \frac{N_1}{+\left(\frac{l_1}{l_2}\,\frac{H - h_1}{h_1}\right)^2}.$$

Nous aurons besoin plus tard de l'expression du couple $l_1 F_1 x_1$; nous pouvons l'obtenir indépendamment de la valeur de h_1 au moyen des équations (2), (3);

$$(7) \qquad l_1 F_1 x_1 = \frac{5}{8} F_1 l_1^2 + \frac{1}{8} p_1 l_1^2.$$

45. *Surface libre.* — Occupons-nous maintenant d'un milieu limité par une surface libre, que nous supposerons plane, et s'étendant indéfiniment du côté des y négatifs. Supposons le milieu soumis à une traction simple N_1 par unité de surface, normalement à Oy, et voyons comment cette traction doit être répartie, en moyenne, dans le sens des y, pour que la déformation reste plane. Nous allons voir que la présence du ciment visqueux s'oppose à une répartition uniforme au voisinage de la surface.

A la surface libre, la pression p_1, aux angles des joints, ne peut pas être la même que dans l'intérieur. On peut faire diverses hypothèses sur sa valeur :

1° Le ciment visqueux recouvre la surface extérieure des grains comme un vernis. L'ensemble de la surface du ciment est plane, la pression p_1 est la même que dans le milieu extérieur.

Nous la supposerons nulle dans l'expérience de traction ou de compression. Nous reviendrons plus loin sur ce cas.

46. 2° Le ciment visqueux remplit les joints mais ne déborde pas sur la surface extérieure des grains; la pression à l'intérieur du ciment dépend alors de sa tension superficielle et de la courbure de sa surface propre, c'est-à-dire de l'épaisseur du joint, comme dans l'expérience connue d'ascension ou de dépression d'un liquide entre deux lames parallèles. Dans l'expérience de traction, le ciment se retire évidemment (*fig.* 4) et donne des stries creuses qui dessinent le contour des grains à la surface

libre; la pression p_1 est inférieure à la pression atmosphérique.

Le déficit a d'ailleurs une limite, qui est atteinte lorsque la rentrée progressive du ciment dans le joint a donné à la surface libre son rayon minimum de courbure. A partir de cet état, l'accroissement de la traction écarte davantage

Fig. 4.

les surfaces, augmente le rayon de courbure, diminue l'écart entre la pression p_1 et la pression atmosphérique. Or, dans la masse soumise à la traction, la pression négative $(-p_1)$, donnée par l'équation (6'), est proportionnelle à la traction et dépend, dans une certaine mesure, de la valeur de h_1; cette valeur dépend d'ailleurs de l'état initial et de la rapidité avec laquelle on conduit l'essai. La déformation *peut* rester homogène tant que la courbure du ciment dans les joints qui aboutissent à la surface permet d'obtenir le même déficit de pression qu'à l'intérieur.

47. *Limite d'élasticité à la traction.* — Soit donc $\mathfrak{T}$ la tension superficielle du ciment visqueux; d'après les lois de la capillarité, le ciment ne commencera à rentrer dans son joint qu'à partir du moment où l'on aura

$$-p_1 > \frac{2\mathfrak{T}}{h_1}$$

ou

$$N_1 > \frac{2\mathfrak{T}}{h_1} \times \left[1 + \left(\frac{l_1}{l_2} \cdot \frac{H - h_1}{h_1}\right)^2\right].$$

Telle est la condition de début de désagrégation des grains indiquée par la théorie.

Cette limite dépend beaucoup de la température qui, en s'élevant, diminue la tension superficielle, $\mathfrak{E}$, du ciment.

Elle dépend sensiblement de l'état d'écrouissage, par la valeur du rapport $(H - h_1) : h_1$. Ce rapport est d'autant plus petit, la limite de déformation homogène est d'autant plus élevée, que h_1 est plus petit. Tout ce qui augmente h_1 abaisse la limite de déformation homogène possible. Telle est l'action prolongée de la traction, qui a pourtant pour effet d'écrouir le métal, c'est-à-dire de diminuer les déformations permanentes.

Il ne faut pas perdre de vue que, vu la grande viscosité du ciment, cette limite de déformations homogènes ne convient qu'aux déformations très lentes.

48. *Compression.* — Par compression le ciment chassé du joint forme un bourrelet saillant; mais il est plus difficile de fixer une limite raisonnable à la déformation homogène; la forme du bourrelet (*fig.* 5), probablement

Fig. 5.

en partie étalée sur la surface libre du grain, ne paraît pas susceptible d'être définie par les seules actions capillaires, et dépend certainement de la viscosité de la substance, et sa loi d'adhérence superficielle au ciment. Tout ce qu'on peut dire, c'est que la forme de cette goutte extérieure ne paraît pas favorable aux courbures pronon-

cées, et que, en tout cas, la courbure n'est probablement pas en rapport direct avec l'épaisseur du joint, mais seulement avec son débit. La limite de déformation homogène par compression est probablement atteinte très vite.

49. De toute façon, nous sommes ramenés à traiter la question suivante : Comment doit être répartie la traction N_1 près de la surface pour que la déformation reste homogène, lorsque la pression p_1 au bord des joints superficiels diffère de la pression p_1 que produit la traction dans la masse lointaine?

Comme la déformation du grain métallique reste très petite et ne s'accumule pas avec le temps, c'est la variation d'épaisseur du ciment qui joue le rôle principal.

Supposons d'abord que la force N_1 ne dépende que de y et soit indépendante de x. L'épaisseur h_1 de chaque joint reste évidemment uniforme, les grains métalliques n'étant alors sollicités par aucun couple, et cette épaisseur est la même à toute distance y de la surface, mais l'épaisseur h_2 des joints parallèles à la surface libre varie avec la profondeur y.

La pression a une certaine valeur p_0 et le débit une valeur U_0 à la surface libre (*fig.* 6). La présence de la surface libre détruit la symétrie des débits dans les joints et permet un transport de ciment visqueux de la surface vers l'intérieur ou *vice versa;* nous tiendrons compte de ce transport, au moyen du déplacement de la surface de débit nul dans chaque joint; cette surface n'est plus au milieu de la longueur $2l_1$ du grain : elle est à une distance $l_1 + \lambda$ du bord superficiel, $l_1 - \lambda$ du bord intérieur. Dans les joints parallèles à la surface libre la symétrie subsiste, puisque nous supposons N_1 indépendant de x.

Considérons donc (*fig.* 7) les grains rectangulaires qui forment la $n^{\text{ième}}$ assise à partir de la surface, et le joint d'épaisseur h_1 compris entre deux grains de cette assise. Soit λ_n la distance actuelle du milieu de ce joint à

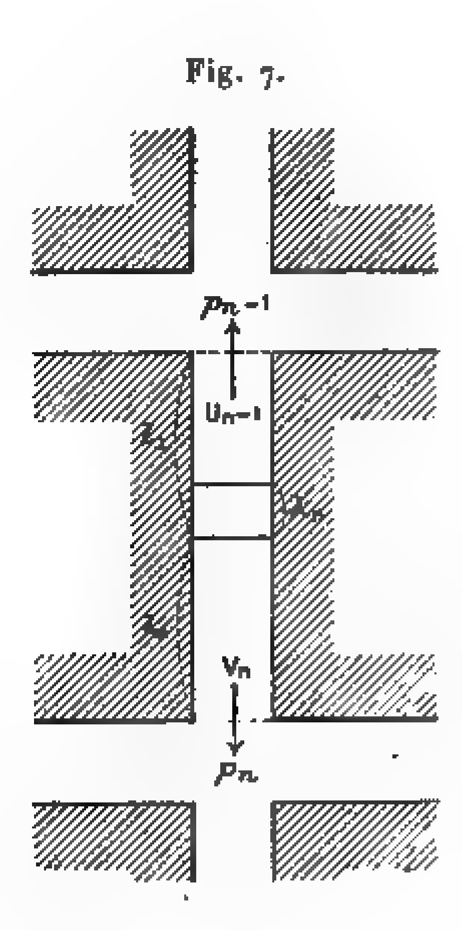
la section de débit nul, comptée positivement vers la sur-

Fig. 6.

p_0

face libre. Soit U_{n-1} le débit vers le $(n-1)^{\text{ième}}$ joint pa-

Fig. 7.



rallèle à la surface, où l'on trouve la pression p_{n-1}; et V_n

le débit vers le $n^{\text{ième}}$ joint où l'on trouve la pression p_n. Soit $\mathfrak{N}_n$ la valeur moyenne par unité de surface de la traction N_1 dans la $n^{\text{ième}}$ assise. Les équations (1), (2) du n° 39 nous donnent, en tenant compte du changement de notations,

$$U_{n-1} = -\frac{\partial h_1}{\partial t}(l_1 - \lambda_n),$$

$$V_n = -\frac{\partial h_1}{\partial t}(l_1 - \lambda_n),$$

$$\mathfrak{N}_n = -p_{n-1} + 2\mu\rho(l_1 - \lambda_n)^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right),$$

$$\mathfrak{N}_n = -p_n + 2\mu\rho(l_1 - \lambda_n)^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right).$$

La valeur de h_1 est liée à la valeur de N_1 dans la région éloignée de la surface par l'équation (I), n° **42**. La valeur limite p_1 est donnée par l'équation (6'), n° **44**.

Posons donc

$$(8) \qquad \frac{8\mu\rho l_1}{h_1^3} = \eta, \qquad 2l_1\frac{\partial h_1}{\partial t} = a,$$

Ces deux quantités sont indépendantes à la fois de x et de y, tant que la déformation se fait par plans parallèles. Éliminons λ_n et $\mathfrak{N}_n$ entre les quatre équations ci-dessus, il nous reste

$$(9) \qquad U_{n-1} + V_n = -2a,$$

$$p_n - p_{n-1} = 2\mu\rho \frac{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)}{\left(\frac{\partial}{\partial t}h_1\right)^2}(V_n^2 - U_{n-1}^2)$$

ou

$$(10) \qquad p_n - p_{n-1} = \eta(V_n - U_{n-1}).$$

On en tirera ensuite

$$(11) \qquad \begin{cases} U_{n-1} = \dfrac{p_{n-1} - p_n}{2\eta} - a, \\ V_n = \dfrac{p_n - p_{n-1}}{2\eta} - a, \end{cases}$$

puis

(12) $$\lambda_n = \frac{U_{n-1} - V_n}{2\frac{\partial h_1}{\partial t}} = \frac{p_{n-1} - p_n}{2\eta\frac{\partial h_1}{\partial t}}$$

et

(13) $$\mathfrak{N}_n = -\frac{p_n + p_{n-1}}{2} - \frac{a\eta}{2} - \frac{(p_n - p_{n-1})^2}{8a\eta}$$

On voit que tout revient à trouver les valeurs de la pression p aux angles des joints, entre les assises successives; les équations (10), (11), (12) donneront ensuite toutes les caractéristiques d'une assise quelconque.

50. Pour déterminer la loi de succession de ces pressions, il faut à chaque angle établir les conditions de continuité avec les joints parallèles à la surface libre.

Dans un de ces joints, compris entre la $(n-1)^{\text{ième}}$ et la $n^{\text{ième}}$ assise, l'épaisseur est $h_{2,n-1}$ à l'époque t. La condition d'incompressibilité du ciment visqueux est évidemment

(14) $$-2l_2\frac{\partial h_{2,n-1}}{\partial s} + U_{n-1} + V_{n-1} = 0.$$

D'autre part, la force F_2 est nulle à toute profondeur; on a donc

(15) $$0 = -p_{n-1} + 2\mu\rho l_2^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_{2,n-1}^2}\right).$$

L'élimination de $h_{2,n-1}$ entre ces deux équations donnera, en utilisant les équations (11), une relation de récurrence entre les pressions p_{n-1}, p_n, ... Éliminons d'abord $\frac{\delta h_{2,n-1}}{\partial t}$ entre les deux équations (14) et (15), nous trouvons, en posant

(16) $$2\mu\rho l_2 = \varepsilon,$$

(17) $$h_{2,n-1}^3 = -\varepsilon\frac{U_{n-1} + V_{n-1}}{p_{n-1}}.$$

Extrayons la racine cubique réelle, dérivons par rapport au temps et portons dans l'équation (14), il vient, après simplification,

$$(18)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\left[\left(\frac{U_{n-1}+V_{n-1}}{p_{n-1}}\right)^{-\frac{2}{3}}\right]=\frac{p_{n-1}}{l_1\sqrt[3]{\varepsilon}}.$$

On a d'ailleurs, par (11),

$$(19)\qquad U_{n-1}+V_{n-1}=-2a-\frac{p_n+p_{n-2}-2p_{n-1}}{2\eta}.$$

L'ensemble de ces deux équations, (18) et (19), montre bien le caractère de la distribution des pressions p_n aux angles des joints dans le voisinage de la surface. Ce sont des équations de récurrence variables avec le temps; les inégalités superficielles se propagent donc d'autant plus profondément que la traction persiste plus longtemps. Toutefois, la forme de l'équation (18) conduit, comme nous allons le voir, à des résultats compliqués et d'une discussion assez difficile.

51. *Discussion.* — Je vais traiter le cas où la surface libre ne subit aucune pression et où le ciment visqueux continue à affleurer exactement la surface latérale, sans déborder ni rentrer :

$$p_0=0,\qquad U_0=0;$$

on obtient alors, par des intégrations faciles, les résultats suivants pour les premiers joints :

Premier joint :

$$(20)\qquad p_1=8\mu\rho l_1^2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right).$$

Deuxième joint : j'appelle h_0 la valeur initiale de l'épaisseur h_1 commune à tous les joints perpendiculaires à la longueur de la tige :

$$(21)\qquad p_2=8\mu\rho l_1^2\left[4-\frac{l_2^2h_0^3}{l_1^2(h_0^2-h_1^2)^{\frac{3}{2}}}\right]\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right).$$

Troisième joint :

$$9 - 2\,\frac{l_2^2 h_0^3}{l_1^2 (h_0^2 - h_1^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

$$(22)\qquad p_3 = \frac{8\,\mu\rho\, l_1^2 \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)\right] - 2\sqrt{2}\,\frac{l_1 l_2^2}{h_1^3}\left[4 - \frac{l_2^2\, h_0^3}{l_1^2\,(h_0^2 - h_1^2)^{\frac{3}{2}}}\right]}{\left\{ \begin{array}{l} 8\, l_1^2\left(\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_0^2}\right) \\ - l_2^2\left[\frac{1}{h_1}\sqrt{\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_0^2}} - 2\frac{h_0^2}{h_1}\frac{h_0^2 + h_1^2}{\sqrt{h_0^2 - h_1^2}} + \frac{7}{h_0^2}\log\left(\frac{1}{h_1} + \sqrt{\frac{1}{h_1^2} - \frac{1}{h_0^2}}\right)\right] \end{array} \right\}^{\frac{3}{2}}}.$$

La quadrature de p_3, nécessaire pour former p_4, ne paraît pas abordable en général.

Mais, dans chaque cas particulier, le calcul numérique resterait facile à effectuer de proche en proche, à partir de la surface libre, au moyen de l'équation

$$(23)\qquad p_n = 2 p_{n-1} - p_{n-2} - 16\,\mu\rho\, l_1^2\,\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right) - \frac{16\,\mu\rho\, l_1\, l_2^2 \sqrt{2\mu\rho}\,.\,p_{n-1}}{h_1^3\left[\int_0^t p_{n-1}\,dt\right]^{\frac{3}{2}}}.$$

Cette équation résulte de l'élimination de $U_{n-1} + V_{n-1}$ entre (18) et (19) et de la substitution aux lettres a, ε, η de leurs expressions développées. C'est cette équation qui a servi au calcul des trois premiers joints.

52. Pour se faire une idée du phénomène qui se produit dans les couches profondes, on peut essayer d'aborder le problème d'une manière un peu différente. Aux grandes profondeurs, en effet, l'équation aux différences peut être transformée en une équation aux dérivées partielles, si l'on suppose que la variation p en fonction de la profondeur devient lente, ce qui est implicitement admis dans cette étude; nous avons déjà trouvé [n° **42** (éq. I)] la relation entre h_1 et la traction par unité de surface N_1,

$$(24)\qquad N_1 = \frac{2\mu\rho}{l_1^2}\,\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{l_1^3}{h_1^2} - \frac{l_2^3}{(H - h_1)^2}\right),$$

et la valeur limite de la pression p à très grande profondeur [n° 44 (éq. 6')],

$$\underset{\infty}{p} = -\frac{N_1}{1+\left(\frac{l_1}{l_2}\frac{H-h_1}{h_1}\right)^2}$$

ou

$$(25)\qquad \underset{\infty}{p} = -\frac{2\mu\rho}{l_1^2}\frac{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{l_1^3}{h_1^2}-\frac{l_2^3}{(H-h_1)^2}\right)}{1+\left(\frac{l_1}{l_2}\frac{H-h_1}{h_1}\right)^2}.$$

Pour savoir de quelle manière la pression tend vers cette valeur limite à mesure qu'on considère des couches plus profondes, traitons p comme une fonction continue de la profondeur y; p_n correspond à $y = 2l_1 n$, et, quand la variation est lente, nous pouvons remplacer

$$p_n - 2p_{n-1} + p_{n-2} \quad \text{par} \quad 4l_1^2\frac{\partial^2 p}{\partial y^2},$$

et l'équation (23) du numéro précédent devient

$$(26)\qquad \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} = -4\mu\rho\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)+\sqrt{2\mu\rho}\,\frac{l_2^2}{l_1 h_1^3}\,\frac{p}{(\int p\,dt)^{\frac{3}{2}}}\right].$$

Mise sous la forme ordinaire des équations aux dérivées partielles, cette équation est

$$(27)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\left[\frac{p h_1^2}{8\mu\rho\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)-\frac{\partial^2 p}{\partial y^2}}\right]^{\frac{2}{3}} = \frac{l_1^{\frac{2}{3}}}{2\mu\rho\, l_2^{\frac{4}{3}}(2)^{\frac{2}{3}}}\,p,$$

qui ne semble pas facile à intégrer dans le cas général.

53. Il est possible, cependant, d'en tirer d'utiles renseignements dans deux cas particuliers.

1° Rigoureusement, sur les modifications progressives des pressions consécutives à l'arrêt, sous forme constante, par conséquent;

2° Approximativement, sur la loi de distribution des pressions dans le temps et dans l'espace, lorsque la dilatation linéaire est oscillante et assez petite pour faire varier très peu l'épaisseur h_1.

Écrivons, en effet, l'équation (26) sous la forme exacte

$$(26') \qquad h_1^3 \frac{\partial^3 \mathfrak{P}}{\partial y^2 \, \partial t} = 8\mu\rho \frac{\partial h_1}{\partial t} + 8\mu\rho\sqrt{2\mu\rho}\,\frac{l_2^2}{l_1}\,\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{P}}}\right),$$

après avir poosé

$$\mathfrak{P} = \int_0^t p\,dt.$$

L'intégration par rapport au temps peut être faite rigoureusement dans le premier cas, le facteur h_1^3 du premier membre étant constant après l'arrêt.

La même intégration est encore valable approximativement dans le second cas, les variations du facteur h_1^3 en fonction du temps ne produisant que des variations du second ordre dans le premier membre. On obtient ainsi

$$(28) \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial y^2} = \frac{8\mu\rho}{h_1^2} + 8\mu\rho\sqrt{2\mu\rho}\,\frac{l_2^2}{l_1}\,\frac{1}{h_1^3}\,\frac{1}{\sqrt{\mathfrak{P}}}.$$

Cette dernière équation se ramène à des quadratures connues et donne

$$(29) \quad \left\{ \begin{aligned} y = y_0 = {} & \frac{2}{\sqrt{2A}} \sqrt{\mathfrak{P} + 2B\sqrt{\mathfrak{P}} + C} \\ & - B \log\left(\sqrt{\mathfrak{P}} + B + \sqrt{\mathfrak{P} + 2B\sqrt{\mathfrak{P}} + C}\right), \end{aligned} \right.$$

en posant

$$A = \frac{8\mu\rho}{h_1^2}, \qquad B = \sqrt{2\mu\rho}\,\frac{l_2^2}{l_1 h_1} \qquad (A > 0)$$

et appelant y_0 et C deux constantes d'intégration.

L'équation (13) donnera ensuite

$$(30)\qquad \mathfrak{M} = 4\mu\rho l_1^2 \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right) - p - l_1\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)^2}{16\mu\rho\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{h_1^2}\right)},$$

par la même transformation des différences en dérivées qui a conduit à l'équation (26').

54. La constante C est déterminée par la valeur limite de $\mathfrak{P}$ à profondeur infinie. Cette valeur limite, connue *a priori* d'après (25), est, en effet, donnée, dans l'équation (29), par l'équation

$$(31)\qquad \sqrt{\mathfrak{P}_\infty} + \mathrm{B} + \sqrt{\mathfrak{P}_\infty + 2\mathrm{B}\sqrt{\mathfrak{P}_\infty} + \mathrm{C}} = 0.$$

La constante y_0 doit être choisie de manière à se raccorder aux phénomènes superficiels.

Résolue en $\mathfrak{P}$, l'équation (29) nous donnerait

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{F}(y - y_0, h_1, \mathrm{C}),$$

C étant une fonction du temps définie par les équations (25) et (31).

Dérivant par rapport au temps, et désignant ces dérivées par un point, il vient

$$p = \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} = \dot{h}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial h_1} + \dot{\mathrm{C}}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathrm{C}} - \dot{y}_0\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}.$$

$\dot{\mathrm{C}}$ est proportionnel à $\dot{h}_1$; en effet, pour de très grandes valeurs de y, p a une limite par hypothèse, et $\mathfrak{P}$ aussi, par conséquent. Donc $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}$ devient négligeable pour de très grandes valeurs de y. Il reste alors

$$p_\infty = \dot{h}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial h_1} + \dot{\mathrm{C}}\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathrm{C}},$$

et p_∞ ayant $\dot{h}_1$ en facteur, il en est de même de $\dot{\mathrm{C}}$. C est

donc, en réalité, une fonction de h_1, complètement définie par la condition à grande distance; il est inutile de la mettre en évidence séparément, et nous pouvons écrire simplement

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{F}(y - y_0, h_1),$$

$$p = \dot{h}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial h_1} - \dot{y}_0 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}.$$

Quant à la fonction y_0 qui dépend du raccordement des phénomènes profonds avec les phénomènes superficiels, il semble bien qu'on doive la regarder également comme définie au moyen de h_1 pour chaque type de conditions superficielles (p_0 et U_0), et que, par conséquent, y_0 soit aussi une fonction de h_1 seulement, une fois les conditions superficielles définies.

Finalement, il reste

$$(32) \qquad \mathfrak{L} = \mathfrak{F}(y, h_1), \qquad p = \dot{h}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial h_1}.$$

55. Ces valeurs, portées dans l'équation (30), donnent ensuite

$$(33) \quad \mathfrak{N} = -\dot{h}_1 \left[\frac{8\mu\rho l_1^2}{h_1^3} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial h_1} + l_1 \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial h_1 \partial y} + \frac{h_1^3}{32\mu\rho}\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial h_1 \partial y}\right)^2\right].$$

Au degré d'approximation dont nous nous sommes contentés pour l'intégration de l'équation (26'), h_1, dans le facteur entre parenthèses, doit désormais être considéré comme constant.

A ce degré d'approximation, la tension $\mathfrak{N}$ s'annule loin de la surface au moment même où la déformation cesse. Les formules (20), (21), (22) montrent qu'il en est de même pour p_1, p_2, p_3, lorsque le joint superficiel ne se creuse ni ne se gonfle ($U_0 = 0$); dans ce même cas particulier, la formule (13) montre alors que la tension $\mathfrak{N}$ s'annule aussi dans la zone superficielle.

Pour les couches profondes, cette propriété résulte de

l'absence d'élasticité du ciment. Pour la zone superficielle, cette propriété est relative de la condition particulière de débit nul à la surface ($U_0 = 0$).

Lorsque les variations de h_1 sont très petites, on voit que la condition de débit nul à la surface ($U_0 = 0$) définit *complètement* la loi de distribution des tensions $\mathfrak{N}$ en profondeur, tant dans les couches superficielles que dans les couches profondes, quelle que soit la loi de la vitesse de dilatation (h'_1) en fonction du temps, continue ou oscillante. Il n'y a donc pas, dans le cas des variations très petites de h_1, à parler de propagation des tensions en profondeur. Il en serait autrement pour des variations finies de h_1.

Même dans le cas des variations très petites de h_1, lorsque le ciment est entièrement dépourvu d'élasticité, les tensions $\mathfrak{N}$ qui correspondent à une dilatation longitudinale, uniforme à toute profondeur, *ne sont pas uniformes;* elles dépendent manifestement de la profondeur y [équations (20), (21), (22), (32); (13) et (33)]. Il en est de même des dilatations transversales.

Si le ciment était élastique et ne subissait la transformation fluide que pour un certain système de forces élastiques, c'est seulement à partir de ces valeurs des forces que les propriétés étudiées dans le Mémoire actuel se manifesteraient, au lieu d'apparaître dès l'application des plus petites forces.

Cette distribution non uniforme des tractions, pour une dilatation longitudinale uniforme, est en relation évidente avec le phénomène de l'étranglement des tiges à la traction et de l'écrasement en barillet par compression.

Mais le changement d'orientation considérable qui accompagne ces deux phénomènes transforme les joints plats en joints prismatiques; il en résulte une difficulté théorique supplémentaire; il m'a paru utile de montrer d'abord par les considérations précédentes qu'il y a inté-

rêt à surmonter cette difficulté, quelque arides que puissent paraître les calculs. Ce sera l'objet du prochain Mémoire.

Je reviendrai ensuite à la question du passage de l'état élastique à l'état fluide, ou à la rupture sans changement de température. Je me bornerai à faire remarquer dès à présent que toute migration du ciment, des joints transversaux aux joints longitudinaux, change l'épaisseur h_1, ainsi que la répartition des forces dans le ciment, même traité comme élastique, et par conséquent change la valeur des forces extérieures qui font apparaître la fluidité du ciment réel.

Paris, 25 juillet 1898.

AMINES ET AMIDES DÉRIVÉS DES ALDÉHYDES;

PAR M. M. DELÉPINE.

INTRODUCTION.

J'ai entrepris une nouvelle étude des combinaisons ammoniacales des aldéhydes, combinaisons aussi nombreuses qu'intéressantes et dont la formation soulève d'importants problèmes de Mécanique chimique.

A leur étude se rattache celle de divers alcalis qui jouent un grand rôle en Chimie organique, tels que les bases pyridiques et quinoléiques et leurs hydrures.

Cette étude m'a conduit à des composés nouveaux et à des réactions inattendues dont j'ai fait d'abord l'examen chimique proprement dit, corrélativement avec leur étude thermochimique.

Un rapide coup d'œil sur la manière dont les aldéhydes se comportent avec l'ammoniaque et les amines va permettre de préciser le but poursuivi. Actuellement, on peut classer les combinaisons dont il s'agit en deux grands groupes : les unes sont des amides; les autres, des alcalis.

I. — Amides.

1° Combinaisons avec l'ammoniaque à molécules égales par simple addition pour donner des corps dont le type classique était jusqu'ici l'aldéhydate d'ammoniaque

$$C^2H^4O, AzH^3,$$

découvert par Liebig; j'ai fait une nouvelle étude de ce corps au point de vue chimique et thermique. J'ai trouvé que l'aldéhydate d'ammoniaque, formé par simple addition peut perdre les éléments de l'eau, en donnant naissance à un anhydride C^2H^5Az, dont la molécule est triplée à l'état libre.

2° Combinaisons avec l'ammoniaque en proportions telles que tout l'oxygène aldéhydique et tout l'hydrogène ammoniacal soient éliminés sous forme d'eau en donnant une amide d'un caractère spécial; tels sont les hydramides :

$$3R.CHO + 2AzH^3 = (R.CH)^3Az^2 + 3H^2O,$$

dont la formule peut s'exprimer par le schéma

$$R - CH = Az - CH.R - Az = CH - R.$$

J'en ai étudié la chaleur de formation et les métamorphoses.

Des dérivés semblables, alcalamidés, peuvent être obtenus à partir des amines en les faisant réagir sur divers aldéhydes; une multitude de ces combinaisons ont été pré-

parées par Schiff, Henry, etc. En général, la réaction revêt la forme

$$(1)\quad R - CHO + AzH^2R_1 = R - CH = AzR_1 + H^2O,$$

$$(2)\quad R - CHO + 2AzH.R_1R_2 = R.CH(AzR_1R_2)^2 + H^2O.$$

Les corps $R - CH = AzR_1$ sont quelquefois polymérisés; l'éthylidène imine s'y rattache facilement en faisant $R_1 = H$.

3° Entre les dérivés amidés et aminés des aldéhydes, on peut classer un composé plus complexe, l'hexaméthylèneamine, dont j'ai fait une étude d'ensemble et obtenu une série de dérivés nouveaux que j'ai examinés au point de vue chimique et thermochimique. Elle résulte de l'action de l'aldéhyde formique sur l'ammoniaque :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = (CH^2)^6Az^4 + 6H^2O.$$

II. — Amines.

4° Les hydramides possèdent la curieuse propriété de se transformer en corps basiques isomères, que l'on rattache au type des glyoxalidines ou dihydroglyoxalines :

$$\begin{matrix} R - CH - Az \\ | \\ R - CH - AzH \end{matrix} \!\!\!>\!C - R \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} R - C - AzH \\ \| \\ R - C - AzH \end{matrix} \!\!\!>\!CH.R.$$

J'ai étudié cette réaction d'une façon complète au point de vue thermochimique.

5° Comme cas particulier des combinaisons des amines avec les aldéhydes, je me suis attaché à l'un d'eux, fort important, où une seule molécule primitive possède à la fois la fonction amine et la fonction aldéhyde; c'est le passage de l'aldéhyde aminovalérique à la tétrahydro-

pyridine :

$$AzH^2-(CH^2)^4-CHO = \begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^2 & & CH \\ | & & \| \\ CH^2 & & CH \\ & AzH & \end{matrix} + H^2O.$$

Cette réaction relie d'une façon directe les bases pyridiques et leurs hydrures aux combinaisons ammoniacales des aldéhydes.

6° Enfin il existe des réactions plus complexes encore où l'élimination d'eau porte non seulement sur l'hydrogène ammoniacal, mais encore sur l'hydrogène attaché au carbone :

$$\underbrace{\begin{matrix} & CH & & CH^3 \\ CH & & C & \\ | & & \| & \\ CH & & C & \\ & CH & & AzH^2 \end{matrix}}_{o\text{-Toluidine.}} + \underbrace{\begin{matrix} OCH \\ | \\ OCH \end{matrix}}_{\text{Glyoxal}} = \underbrace{\begin{matrix} & CH & & CH & \\ CH & & C & & CH \\ | & & \| & & | \\ CH & & C & & CH \\ & CH & & Az & \end{matrix}}_{\text{Quinoléine.}} + 2H^2O.$$

J'ai fait l'étude thermochimique de cet ordre de réactions qui conduisent aux bases quinoléiques et à leurs hydrures.

On voit par là combien est vaste l'ensemble de corps que l'on peut considérer comme dérivés ammoniacaux des aldéhydes, puisqu'il comprend les aldéhydates d'ammoniaque, l'hexaméthylène-amine, les hydramides, les glyoxalidines, les bases pyridiques, quinoléiques et leurs hydrures.

La formation de tous ces corps peut se représenter par une seule et unique équation générale

$$m \text{ aldéhyde} + n \begin{matrix}\text{ammoniaque} \\ \text{ou amine}\end{matrix} = \text{nouveau corps} + pH^2O.$$

Parmi les problèmes les plus intéressants se pose celui

de leur constitution. En effet, si celle-ci est immédiatement subordonnée à la réaction primitive, on doit pouvoir, par une réaction inverse, régénérer l'aldéhyde :

$$\text{Nouveau corps} + n\,\text{acide} + p\,H^2O = n\,\text{sel}\ {\text{d'Az}H^3 \atop \text{ou d'amine}} + m\ \text{aldéhyde.}$$

Il s'agit ainsi de reconnaître si la nouvelle combinaison a conservé une *dualité* qui permette d'en retirer les substances génératrices; ou bien, au contraire, si elle forme une véritable *unité* chimique qui ne puisse plus subir ce dédoublement.

En fait, l'expérience a appris depuis longtemps que l'aldéhydate d'ammoniaque, l'hexaméthylène-amine, les hydramides, les bases de Schiff retournent sous de faibles influences à leurs générateurs, tandis que les glyoxalidines isomères des hydramides, ainsi que les bases pyridiques et quinoléiques, jouissent d'une stabilité extraordinaire. De là un problème de Mécanique chimique, justiciable des méthodes thermochimiques.

En effet, nous avons ici des substances bien différentes dans leur état actuel, quoique leur origine se confonde dans un même mécanisme de formation. L'expression de ces diverses conséquences expérimentales se retrouve dans les schémas figuratifs de ces combinaisons : aux corps stables, les formules annulaires ou noyaux; aux autres, les formules linéaires à chaîne hétérogène azotée et carbonée; le but du chimiste est de déterminer la position exacte des groupements dans la molécule, en un mot, la constitution.

Or ici interviennent de la façon la plus heureuse les données de la Thermochimie et j'ai pu constater le plus parfait accord entre leurs conséquences et les faits connus.

En résumé, mes recherches comportent deux ordres de faits : les uns, purement chimiques, comprennent de

nouvelles études sur certains corps, les autres, thermochimiques, introduisent des données essentielles à l'interprétation des réactions.

Ils vont être exposés sous les chefs suivants :

Première Partie. — Dérivés ammoniacaux de la série grasse.

Chap. I. — Hexaméthylène-amine.

Chap. II. — Aldéhyde formique.

Chap. III. — Aldéhydate d'ammoniaque.

Deuxième Partie. — Dérivés ammoniacaux de la série aromatique.

Chap. I. — Hydrobenzamide, amarine et lophine.

Chap. II. — Anishydramide, anisine.

Chap. III. — Furfuramide, furfurine.

Chap. IV. — Hydrocinnamide.

Chap. V. — Sels des bases isomères des hydramides.

Troisième Partie. — Dérivés azotés complexes, dérivés d'amines aromatiques ou de corps possédant les deux fonctions amine et aldéhyde.

Chap. I. — Bases quinoléiques.

Chap. II. — Isoquinoléine et hydrure.

Chap. III. — Bases pyridiques.

Conclusions.

Ce travail avait débuté, au laboratoire de M. Prunier, à l'École de Pharmacie, par l'étude de l'action des dérivés halogénés méthyléniques sur l'ammoniaque, action qui conduit à la synthèse de l'hexaméthylène-amine. Appelé alors auprès de M. Berthelot, comme préparateur, j'ai pu, sur les conseils de l'illustre Maître, donner à mes recherches une orientation toute nouvelle. Je prie M. Berthelot d'accepter ici le témoignage de ma profonde

reconnaissance pour les savants conseils et l'affectueuse bienveillance dont il n'a cessé d'entourer mes efforts.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE $C^6H^{12}Az^4$.

C'est le produit de l'action de l'ammoniaque sur le plus simple de tous les aldéhydes, l'aldéhyde méthylique ou formique CH^2O. Il a été découvert par Boutlerow [1] en faisant passer du gaz ammoniac, non pas sur l'aldéhyde proprement dit, mais sur son polymère solide, que l'illustre chimiste venait de découvrir et considérait comme du dioxyméthylène $(CH^2O)^2$. Boutlerow formula ainsi la réaction :

$$3C^2H^4O^2 + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O,$$

faisant connaître d'un seul coup la formule de l'hexaméthylène-amine et l'équation de formation; il décrivit le chlorhydrate et le chloroplatinate de cette base et mentionna l'action des iodures alcooliques. Sans entrer dans plus de détails sur l'historique de cette substance, car ils trouveront leur place en temps et lieu, disons qu'on la prépare facilement en grande quantité avec l'aldéhyde formique commercial, depuis que M. Trillat a rendu si pratique la préparation de cet aldéhyde. Dans ce cas, l'équation de formation peut s'écrire

$$6CH^2O + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O.$$

---

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXI, p. 242; t. CXX, p. 295.

L'étude de l'hexaméthylène-amine, délaissée depuis sa découverte, devint l'objet d'une foule de travaux, dès l'époque où Tollens fit connaître divers procédés avantageux de préparation de l'aldéhyde générateur. A l'époque même où je m'en occupais activement, MM. Trillat et Fayollat, Brochet et Cambier, en France, d'une part; MM. Duden et Scharff, en Allemagne, d'autre part, étudièrent ce corps; ces circonstances ont nécessairement modifié mes idées initiales, et je restreignis forcément mes recherches sur cette base intéressante.

J'exposerai mes expériences sur l'hexaméthylène-amine dans l'ordre suivant :

1° Synthèse par le chlorobromure et le chlorure de méthylène et l'ammoniaque en solution dans l'alcool méthylique;

2° Propriétés physiques : poids moléculaire; cristallographie; solubilités; hydrate;

3° Thermochimie de la base, de son hydrate et de ses dérivés nitrosés;

4° Action des acides; sels proprement dits; sels doubles; thermochimie des sels;

5° Action des éthers halogénés;

6° Nouvelle méthode de préparation des amines primaires;

7° Action de la chaleur;

8° Hydrogénation; constitution.

I. — Synthèse par le chlorobromure et le chlorure de méthylène.

Ces expériences avaient été tentées dans l'espoir d'obtenir la diamine $CH^2(AzH^2)^2$; mais elles ont échoué; dans les circonstances où ce corps devrait prendre naissance, il y a perte d'ammoniaque et formation d'hexamé-

thylène-amine :

$$6CH^2(AzH^2)^2 = C^6H^{12}Az^4 + 8AzH^3.$$

J'ai fait réagir le chlorobromure et le chlorure de méthylène à froid et à chaud sur l'ammoniaque; le résultat est le même.

Action de CH^2ClBr *à froid.* — On a mis à réagir, dans un vase bouché, abandonné à la température du laboratoire, 1 molécule de CH^2ClBr et environ 2 molécules d'AzH^3 en solution dans l'acide méthylique saturé à 0° [1]. Au bout de quelques semaines, il s'était fait un dépôt de cristaux d'abord exclusivement formés de chlorure et de bromure d'ammonium, le premier en quantité dominante, vu sa moindre solubilité. Au bout de plusieurs mois, la réaction fut considérée comme terminée : un fort dépôt de cristaux s'était formé, et le liquide supérieur, légèrement ambré, était à peine alcalin. Les deux portions furent examinées séparément.

Les *cristaux* constituent un mélange de chlorure, de bromure d'ammonium et de bromhydrate d'hexaméthylène-amine. Ce dernier sel se trouve au milieu de la masse en cristaux durs, brillants, réfringents, bien définis, très solubles, de saveur aigrelette agréable, non volatils, charbonnant fortement sur la lame de platine en dégageant des vapeurs alcalines odorantes rappelant les méthylamines, ne précipitant pas le réactif de Nessler, mais abondamment par le réactif de Dragendorff. Ils n'adhèrent pas aux sels ammoniacaux et, grâce à leur éclat ainsi qu'à leur taille, ils peuvent être isolés à l'état de pureté. Leur analyse donne les résultats suivants :

---

[1] Pour les solubilités d'AzH^3 dans CH^4O et C^2H^6O, *voir* mes déterminations (*Bull. Soc. chim. de Paris,* t. VII, p. 663).

		Trouvé pour 100.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.HBr$.
C		32,64	32,58
H		5,98	5,88
Az		25,15; 25,35	25,34
Br	Double décomposition...	36,40	36,20
	Par CaO	36,44	»

Les dosages du brome par double décomposition et par la chaux donnent des résultats identiques, d'où il résulte que c'est du brome à l'état salifiant.

L'identité de ce bromhydrate avec celui de l'hexaméthylène-amine a été établie par l'identité de son point de fusion avec décomposition, vers 189°-190°, avec le point de fusion d'un sel synthétique obtenu en saturant de l'hexaméthylène-amine par HBr, par l'obtention du corps $C^6H^{12}Az^4.Br^2$ caractéristique de cette base, et enfin par sa transformation en dérivé nitrosé $C^5H^{10}Az^6O^2$, fusible à 204°, identique à celui que Griess et Harrow avaient découvert peu de temps auparavant (¹). Cela résulte de sa décomposition par l'acide chlorhydrique, laquelle m'a fourni pour 100 :

Azote gazeux	29,72; 29,71
Azote ammoniacal	14,73

conformément à l'équation suivante établie par les auteurs cités

$$C^5H^{10}Az^6O^2 + 3H^2O + 2HCl = 5CH^2O + 2Az^2 + 2AzH^4Cl,$$

équation qui exige, pour 100, 30,06 d'azote gazeux et 15,03 d'azote ammoniacal.

Il n'y a donc aucun doute sur l'identité du bromhydrate obtenu.

(¹) *Berichte*, t. XXI, p. 2737.

La *liqueur* surnageante évaporée abandonne du bromhydrate d'hexaméthylène-amine presque pur.

J'ai fait une deuxième expérience pour établir les données quantitatives de la réaction. Partant de

CH^2ClBr, 1 mol., soit........... 129gr,5

et

AzH^3, 150cc à 232gr pour 1000cc, soit 34,8

j'ai obtenu, au bout de cinquante-trois jours, une réaction complète, et, comme celle-ci s'était faite en hiver, les cristaux et la liqueur étaient absolument incolores; toute trace d'ammoniaque avait disparu. J'ai trouvé que les 34gr,8 d'ammoniaque avaient utilisé 107gr de CH^2ClBr pour former 139gr,8 de substances solides, ce qui peut se traduire par l'équation

$$6CH^2ClBr + 15AzH^3 = C^6H^{12}Az^4, HBr + 5AzH^4Br + 6AzH^4Cl,$$

qui exige, pour 34gr,8 d'AzH^3, la disparition de 106gr de CH^2ClBr et la formation de 140gr de sels solides. Il s'agit donc là d'une réaction totale même à froid; cette réaction est accompagnée d'une contraction considérable que l'on conçoit si l'on observe que le premier membre de l'équation contient 21 molécules et le second 12 seulement.

A chaud, la réaction est extrêmement rapide. A 100°, en tubes scellés, l'opération entraîne souvent la pulvérisation des tubes au bout de quelques minutes. A 60°-70°, elle est complète en moins de deux heures et les résultats sont identiques aux précédents.

Le *chlorure de méthylène* CH^2Cl^2 réagit beaucoup moins vivement que le corps précédent. A froid, au bout de six mois, il n'y avait que des traces d'hexaméthylène-amine; cette expérience, abandonnée pendant quatre années, a donné de magnifiques cristaux cubiques de

chlorhydrate d'ammoniaque, la dose de sel d'hexaméthylène-amine formée n'étant sans doute pas encore suffisante pour saturer l'alcool. A chaud, il faut huit heures à 100° pour que la réaction soit complète ; on extrait facilement le chlorhydrate d'hexaméthylène-amine par l'alcool méthylique à froid et on l'identifie par son dérivé bromé ou l'action des acides sur le dérivé nitrosé fusible à 204°. L'équation de formation est

$$6\,CH^2Cl^2 + 15\,AzH^3 = C^6H^{12}Az^4, HCl + 11\,AzH^4Cl.$$

Ainsi donc, du corps en C^1, on passe à la base en C^6, sans qu'il paraisse se former aucun corps intermédiaire, et cette base est identique à l'hexaméthylène-amine produite à partir de l'aldéhyde méthylique ou de ses polymères (oxyméthylènes). La plus grande importance de ce résultat réside dans ce fait que les carbones, dans la molécule de l'hexaméthylène-amine, doivent s'y trouver isolés un à un, une liaison formée à froid entre deux molécules monocarbonées CH^2ClBr ou CH^2Cl^2 étant fort peu probable. Ceci était beaucoup moins évident dans la synthèse à partir de CH^2O dissous et surtout de son polymère.

Quant à la chaleur dégagée dans ces réactions, elle est très grande ; le calcul fait pour la réaction avec CH^2Cl^2 liq. (chaleur de formation $+ 37^{Cal},8$) et AzH^3 diss. d'une part, et les sels dissous d'autre part, mais en supposant la chaleur de dissolution en milieu alcoolique égale à celle en milieu aqueux, donne

$$\begin{aligned}&6\,CH^2Cl^2 \text{ liq.} + 15\,AzH^3 \text{ diss.}\\&\quad = C^6H^{12}Az^4, HCl \text{ diss.} + 11\,AzH^4Cl \text{ diss.} \ldots \quad + 15 \times 18^{Cal},6\end{aligned}$$

On peut prendre les sels dissous, car c'est d'abord sous cette forme qu'ils prennent naissance.

II. — Propriétés physiques; cristallographie; solubilité; hydrate; poids moléculaire d'après la cryoscopie.

L'hexaméthylène-amine est une belle substance solide, incolore, inodore et inaltérable quand elle est bien sèche, de saveur fortement sucrée et chaude d'abord, puis légèrement amère. Chauffée, elle ne fond pas; elle se volatilise partiellement quand on n'en prend que de très faibles quantités et se condense en cristaux extrêmement réfringents; elle ne distille pas sans altération sous la pression normale et répand alors des vapeurs à odeurs de méthylamines.

On la signale généralement comme appartenant au système rhomboédrique. J'ai eu entre les mains des cristaux obtenus par évaporation très lente d'une solution aqueuse saturée et qui, à l'œil, présentaient, en effet, une zone hexagonale très nette, mais on pouvait aussi bien les orienter avec un axe passant par le sommet des pointements à quatre arêtes. Ils ressemblaient à des dodécaèdres rhomboïdaux. En orientant le cristal pour lui donner la notation d'un rhombоèdre portant une ceinture hexagonale, j'ai *observé* les angles suivants :

pp......................	60°.26′ et 60°.22′
pd...	60.37 et 60.22
dd......................	59.56

Le dodécaèdre rhomboïdal exige tous les angles égaux à 60°; l'hexaméthylène-amine appartient donc au système cubique ou bien à un système d'assemblage qui s'en rapproche extrêmement. Ce résultat est conforme à ce que Boutlerow a publié sur ce sujet (¹) : l'examen cristallogra-

(¹) *Liebig's Annalen* t. CXLIV, p. 37.

phique avait été confié à H. Baron, lequel compara ces cristaux à ceux du grenat.

L'hexaméthylène-amine est soluble dans une foule de dissolvants : eau, alcool, chloroforme, acétone, benzène, acide acétique, etc.; j'ai trouvé pour solubilité, à 12° :

Dans l'eau..............	$81^{gr},30$	pour 100.
Dans l'alcool absolu.....	3,22	»
Dans le chloroforme....	8,09	»

L'éther ne la dissout pas sensiblement.

La solubilité dans l'eau ne paraît pas augmenter avec la température, car une solution bouillante ne dépose que peu ou pas de cristaux en se refroidissant.

Hydrate. — Ayant abandonné, à une température voisine de 0°, une solution saturée d'hexaméthylène-amine, j'ai vu se former des prismes striés rappelant l'aspect du nitre, de dimensions énormes, celles du vase où se fait la cristallisation, très transparents quand on les a isolés. Ces cristaux, privés de leur eau-mère à la trompe et essorés dans du papier buvard, s'effleurissent rapidement, même dans une atmosphère de 4° ou 5° au-dessus de 0°, en prenant l'apparence de sulfate de soude effleuri. Ces particularités révèlent l'existence d'un hydrate. Le résultat suivant en indique la formule :

Perte d'eau pour 100............. 44,12.

Le calcul pour la formule $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ exige 43,55 pour 100 d'eau. On voit donc que cet hydrate a précisément la formule totale de ses composants :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4, 6H^2O = 6CH^2O, 4AzH^3$$

absolument comme l'aldéhydate d'ammoniaque

$$C^2H^4O + AzH^3 = C^2H^4O, AzH^3.$$

L'hydrate d'hexaméthylène-amine fond au-dessous de 15°, en donnant de l'eau en quantité insuffisante pour dissoudre l'hexaméthylène-amine qu'il contient et dont l'excès se précipite sous la forme d'une poudre blanche. Je l'obtins au commencement de février 1895; dans la séance de la Société chimique de Paris du 22 février, MM. Brochet et Cambier le signalèrent de leur côté.

Poids moléculaire. — Tollens, qui s'est fort occupé de l'hexaméthylène-amine, en a pris la densité de vapeur et a trouvé presque le chiffre théorique répondant à la formule en C^6 (1).

Des expériences cryoscopiques, faites par MM. Moschatos et Tollens (2), leur donnèrent des chiffres voisins de 121, c'est-à-dire plus rapprochés de la formule $C^6H^{12}Az^4 = 140$ que de la formule plus simple $C^3H^6Az^2 = 70$, que proposèrent un peu plus tard MM. Trillat et Fayollat (3)

J'ai fait de nouvelles déterminations cryoscopiques en milieu acétique et obtenu les résultats suivants :

Substance pour 100	4gr
Abaissement	1°,20
Poids moléculaire	130

Une seconde détermination, faite quelques instants après sur la même solution, donna un abaissement plus fort 1°,45, puis une troisième un chiffre plus fort encore, 1°,55. Bref, le poids moléculaire semblait tomber, d'après ces chiffres, de 130 à 107, puis 100, sa valeur réelle étant d'autant plus faible qu'il y avait plus longtemps que la solution était effectuée; aussi ai-je refait une nouvelle expérience le plus rapidement possible, afin d'obtenir le poids

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIV, p. 529, 1885; *Berichte*, t. XVII, p. 653.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 957; 1893.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 22; 1894.

moléculaire correspondant à la dissolution immédiate. Elle a donné un résultat concordant parfaitement avec la formule en C^6; soit

Substance pour 100....	2gr, 15	
Abaissement..........	0°, 61	
Poids moléculaire......	137	$-C^6H^{12}Az^4 = 140$

Quelle est la cause de l'abaissement de la grandeur moléculaire du produit? Ce n'est pas seulement un dédoublement de la molécule, qui existe peut-être d'ailleurs; il y a lieu de le rejeter, en grande partie, sur la destruction d'une portion de la base en ses générateurs

$$C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O = 6CH^2O + 4AzH^3.$$

On voit qu'une molécule d'hexaméthylène-amine en donne 10 par sa destruction; si l'on ne tient pas compte de la soustraction de l'eau au dissolvant ce qui en altère évidemment le point de fusion, on se rendra aussitôt compte du grand effet perturbateur produit par la décomposition d'une faible dose de la base.

Cette hypothèse trouve sa justification dans l'expérience suivante: l'hexaméthylène-amine dissoute dans l'acide acétique ne donne, après neutralisation par la potasse, qu'une action presque insignifiante sur le réactif de Nessler, si la saturation a suivi immédiatement la dissolution, tandis qu'elle le rougit fortement et le précipite même, si la saturation a eu lieu au bout de quelque temps : dix minutes suffisent. L'hexaméthylène-amine seule, en présence ou non de la potasse, est d'ailleurs rigoureusement sans action sur ce réactif.

III. — THERMOCHIMIE DE L'HEXAMÉTHYLÈNE-AMINE, DE SON HYDRATE ET DE SES DÉRIVÉS NITROSÉS.

Bien que base tertiaire, ainsi que cela résulte de l'action des iodures alcooliques, qui sera traitée plus loin (p. 502), l'hexaméthylène-amine donne deux dérivés nitrosés : l'un découvert par Griess et Harrow (1), la dinitrosopentaméthylène-tétramine $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$, l'autre par Mayer (2), la trinitrosotriméthylène-triamine $(CH^2)^3(AzO)^3Az^3$.

Toutefois, pour ce dernier, Mayer trouva, par la cryoscopie, $M = 195$ à 197, valeur comprise entre

$$3 \text{ et } 4 \times CH^2.AzO.Az.$$

Je proposais alors le chiffre 4 pour avoir la série régulière

$$(CH^2)^6Az^4,\quad (CH^2)^5(AzO)^2Az^4,\quad (CH^2)^4(AzO)^4Az^4,$$

où le second terme diffère du premier par substitution de $2AzO$ à CH^2 et le troisième par une nouvelle substitution identique à la première. C'est alors que MM. Duden et Scharff (3), dans un long Mémoire sur la constitution de l'hexaméthylène-amine, reprirent la question : ils trouvèrent par la cryoscopie, dans l'acide acétique, que le dérivé $(CH^2.Az.AzO)^n$ avait un poids moléculaire allant de 193 à 204, alors que la formule $(CH^2.Az.AzO)^3 = 174$ et que la formule $(CH^2.Az.AzO)^4 = 232$; mais par l'ébullioscopie, dans l'alcool, ils trouvèrent des chiffres allant de

(1) *Berichte,* t. XXI, p. 2737.

(2) *Berichte,* t. XXI, p. 2883; *Bull. Soc. chim.,* 3e série, t. I, p. 386; 1889.

(3) *Liebig's Annalen,* t. CCLXXXVIII, p. 218.

159 à 185, comprenant par conséquent dans leur moyenne le chiffre 174.

Cela m'a décidé à en faire également la cryoscopie; j'ai choisi le benzène comme dissolvant et obtenu les résultats suivants :

Point de congélation du benzène..	5°,44	»
Substance pour 100..............	0gr,4510	0gr,3847
Abaissement.....................	0°,132	0°,110
Poids moléculaire...............	167	171

Ce résultat infirme donc la formule de constitution que j'avais alors proposée (*voir* plus loin, p. 523); mais je rappelle que j'ai, le premier, attiré l'attention sur ce fait que la nitrosation n'a lieu qu'avec *départ de carbone,* en raison de la non-existence primordiale de la fonction alcali secondaire; j'ai donné en même temps la véritable clef de cette réaction : il y a *hydratation préalable* de l'hexaméthylène-amine, ce qui crée des fonctions alcalis secondaires susceptibles de nitrosation; exemple :

$$C^6H^{12}Az^4 + H^2O = (C^5H^{10}Az^2)\Big\langle{}^{Az}_{Az}\Big\rangle CH^2 + H^2O$$

$$= (C^5H^{10}Az^2)\Big\langle{}^{AzH}_{AzH} + CH^2O$$

(*Bull. Soc. chim.,* t. XIII, p. 128).

Ce processus hydratant avec départ de CH^2O peut se répéter et a fait plus tard le pivot des recherches de MM. Duden et Scharff.

Mes recherches thermochimiques avaient été publiées avec les chiffres correspondant à $(CH^2 = Az.AzO)^4$. Je les transcrirai ici avec les mêmes valeurs, celles-ci permettant une comparaison directe entre les trois substances.

Hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4$. — La base, recristallisée dans l'alcool, était en beaux cristaux de la compo-

sition théorique. Elle me donna pour 1^{gr}, une chaleur de combustion de

$7189^{cal},48$, $7203^{cal},17$, $7198^{cal},85$ et $7155^{cal},95$;
en moyenne $7185^{cal},36$,

soit, pour 1 mol. = 140^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion...	$1005^{Cal},85$	$1006^{Cal},53$

et pour chaleur de formation à partir des éléments :

$$C^6 + H^{12} + Az^4 = C^6H^{12}Az^4 \text{ sol....} \quad -26^{Cal},73$$

Sa chaleur de dissolution dans l'eau à 15° a donné pour une molécule dans $1^{lit},5$ à $2^{lit},5$:

$4^{Cal},80$, $4^{Cal},76$, $4^{Cal},84$; en moyenne $4^{Cal},80$;

soit, pour la chaleur de formation à l'état dissous,

$$-21^{Cal},93.$$

Ces nombres ont été contrôlés par la détermination de la chaleur de combustion du dinitrate d'hexaméthylène-amine cristallisé, $C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H$, corps facile à préparer. Il est même remarquable d'observer que ce corps, qui contient 47,37 pour 100 d'AzO^3H (trouvé 47,58), brûle en ne donnant que fort peu de cet acide; le maximum observé a été de $0^{gr},066$. J'ai trouvé, pour chaleur de combustion de 1^{gr} :

$3597^{cal},5$, $3600^{cal},3$ et $3595^{cal},5$; en moyenne $3598^{cal},8$,

soit, pour 1 mol. = 266^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	$957^{Cal},28$	$955^{Cal},86$

d'où, pour chaleur de formation par les éléments

$$C^6 + H^{14} + Az^6 + O^6 = C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H \text{ crist.} \ldots \quad +92^{Cal},94$$

D'autre part, j'ai trouvé (*Thermochimie des sels*) que :

$$C^6H^{12}Az^4 \text{ sol.} + 2AzO^3H \text{ sol.}$$
$$= C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H \text{ crist.} \ldots \quad +34^{Cal},63$$

Comme $Az + O^3 + H = AzO^3H$ sol. : $+42^{Cal},2$ on tire de ces résultats, pour chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine :

$$92,94 - 34,63 - 2 \times 42,2 = -26^{Cal},09,$$

chiffre fort voisin du précédent. La concordance est satisfaisante, surtout si l'on considère la grandeur des chaleurs de combustion.

On peut donc admettre le chiffre $1006^{cal},5$ pour chaleur de combustion de l'hexaméthylène-amine. Je rappelle que la synthèse par le chlorobromure de méthylène conduit à admettre l'individualité des groupes CH^2 ; dans mes premières recherches sur la constitution de l'hexaméthylène-amine, j'avais considéré ce corps comme formé de groupes CH^2 liés des deux côtés à l'azote dans les proportions conformes aux valences; plus tard, MM. Duden et Scharff (*loc. cit.*) ont proposé une formule qui remplit aussi cette condition. Il était intéressant de voir quelle serait alors la chaleur de combustion de ce groupe CH^2, et si elle différerait beaucoup des valeurs que M. Matignon (1) lui a attribuées, suivant qu'il est relié à du carbone, C-CH^2-C ou H, ou à l'azote -Az-CH^2-C ou H; dans le premier cas, on a 156^{Cal}; dans le second, une valeur plus grande : $164\text{-}165^{Cal}$. Il semble qu'ici la double

(1) *Thèse* (Faculté des Sciences); Paris, 1892.

liaison azotée ait encore augmenté cette valeur, puisqu'on trouve $\frac{1}{6}$ 1006,5 = $167^{Cal},75$.

Dinitrosopentaméthylène-tétramine $(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$. — Corps facile à préparer. J'ai trouvé pour la combustion de 1^{gr} :

$4697^{cal},7$ et $4690^{cal},6$; en moyenne $4694^{cal},3$,

soit, pour 1 mol. = 186^{gr} :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	$873^{Cal},14$	$872^{Cal},28$

De ce dernier chiffre on déduit :

$C^5 + H^{10} + Az^6 + O^2 = (CH^2)^5(AzO)^2Az^4$ crist....... $-55^{Cal},78$

Nitrosométhylène-amine $(CH^2 = Az\text{-}AzO)^4$. — Très facile à purifier et s'obtenant en gros cristaux fusibles à 105° par évaporation spontanée de sa solution acétonique. Ce corps, en brûlant, a dégagé par gramme :

$3218^{cal},3$, $3216^{cal},6$, $3227^{cal},9$; en moyenne $3220^{cal},9$;

soit, pour 1 mol. prise avec l'exposant 4 = 232^{gr}

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion....	$747^{Cal},24$	$745^{Cal},96$

et, par conséquent, pour chaleur de formation :

$C^4 + H^8 + Az^8 + O^4 = (CH^2)^4(AzO)^4Az^4$ crist...... $-91^{Cal},76$

On voit que le remplacement successif des CH^2 par 2AzO diminue notablement la chaleur de formation de ces corps et la rend de plus en plus endothermique. Aussi,

tandis que l'hexaméthylène-amine est relativement stable et peut même être distillée, au moins partiellement, les deux dérivés nitrosés chauffés ne tardent pas à se boursoufler considérablement en dégageant beaucoup de gaz. On peut aussi observer que la deuxième substitution produit une diminution plus considérable que la première :

	Différence.	Cal	Différence.
$(CH^2)^6Az^4$	$2AzO - CH^2$	$-26,73$	$29^{Cal},06$
$(CH^2)^5(AzO)^2Az^4$		$-55,78$	
$(CH^2)^4(AzO)^4Az^4$	id.	$-91,76$	$35^{Cal},98$

Toutefois, la chaleur de combustion du second s'éloigne relativement peu de la moyenne de la chaleur de combustion des deux autres :

$$872^{Cal},3, \quad \text{au lieu de} \quad \frac{1006,53 + 745,96}{2} = 876^{Cal},25.$$

Hydrate d'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$. — On a vu plus haut les conditions de formation de ce corps dont l'existence est à prévoir. vu la forte chaleur de dissolution de l'hexaméthylène-amine; il se forme avec un dégagement de chaleur sensible. J'ai trouvé, entre $+3^o$ et $+5^o$:

Chaleur de dissolution de l'hydrate.... $-5^{Cal},1$

d'où

$C^6H^{12}Az^4$ crist. + $6H^2O$ liq. = $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ crist.. $+9^{Cal},9$
$C^6H^{12}Az^4$ crist. + $6H^2O$ sol. = $C^6H^{12}Az^4, 6H^2O$ crist.. $+1^{Cal},2$

puisque

$C^6H^{12}Az^4$ crist. + eau = $C^6H^{12}Az^4$ diss...... $+4^{Cal},8$

IV. — Action des acides, sels proprement dits, sels doubles. Thermochimie des sels.

Les acides bouillants employés en dose convenable et non anhydres, décomposent l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniaque; l'odeur de l'aldéhyde se reconnaît aussitôt dans les vapeurs qui l'entraînent. Si l'on opère de telle façon que l'aldéhyde se dégage, il ne reste finalement que du sel ammoniacal :

$$C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O + 4RH = 6CH^2O + 4AzH^4R.$$

Ceci nous indique que les atomes de carbone restent séparés dans la molécule, conformément à ce que nous avait déjà appris la synthèse de cette base par les dérivés méthyléniques bihalogénés.

Boutlerow avait indiqué cette facile destruction de l'hexaméthylène-amine. Plus tard, L. Hartung (1) trouva que cette décomposition était accompagnée de la formation de méthylamine en quantité notable et isola le chloroplatinate de cette dernière; l'acide azotique le conduisit aux mêmes résultats. Ces expériences ont été confirmées de nouveau par MM. Cambier et Brochet (2), lesquels en reprenant d'anciennes expériences de Plöchl (3) constatèrent que le chlorhydrate d'ammoniaque et l'aldéhyde formique donnent lieu effectivement à la formation des méthylamines. De ces résultats, ils conclurent que mes expériences sur l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine, laquelle donne de la triméthylamine, étaient illusoires en ce qui concerne la constitution de cette base, oubliant la nature essentiellement différente de nos conditions expérimentales. Je reviendrai ailleurs sur ce point, me bornant

(1) *J. f. praktische Chemie*, t. XLIII, p. 597; 1891.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XIII, p. 392; 1895.
(3) *Berichte*, XXI, p. 2117.

à noter ici que c'est par un mécanisme tout différent qu'a lieu la réaction considérée comme contradictoire. Loin d'être une objection, leurs expériences nécessitent précisément la décomposition initiale de l'hexaméthylène-amine en ses générateurs. La formation d'amines résulte ensuite du conflit des produits de décomposition, et cela suivant un mécanisme dont les raisons, tant chimiques que thermochimiques, se déduisent de l'étude de l'action de l'eau sur l'aldéhyde formique.

Au surplus, si l'on distille un acide sur de l'hexaméthylène-amine, on retrouve dans le liquide distillé la dose d'aldéhyde formique correspondant à l'hexaméthylène-amine employée; je me suis assuré de ce fait en dosant l'aldéhyde distillé par la méthode de Romijn (action de l'hypoiodite de soude ou de potasse et titrage de l'iode non employé). C'est ainsi que $0^{gr},1583$ de $C^6H^{12}Az^4$, distillés en présence de 10^{cc}, d'HCl dilués à 100^{cc} environ ont donné $0^{gr},2040$ de CH^2O au lieu de $0^{gr},2035$; d'autres expériences ont donné des résultats aussi concordants. Il est certain cependant que si l'on met les liquides longtemps en contact à chaud en disposant le réfrigérant en sens inverse, on peut finir par détruire l'aldéhyde formique; la réaction va d'autant mieux que les concentrations sont plus grandes : c'est la base du procédé si commode de préparer les méthylamines, donné par MM. Brochet et Cambier ([1]). Le passage de l'ammoniaque à la méthylamine s'exprime par l'équation suivante :

$$3CH^2O + 2AzH^4Cl = 2AzH^2CH^3, HCl + CO^2 + H^2O;$$

le passage de la méthylamine à la diméthylamine et de celle-ci à la triméthylamine s'exprime par des équations analogues.

([1]) *Bulletin Soc. chim.*, t. XIII, p. 533; 1895.

Mais, si au lieu de faire agir brutalement les acides en grande masse ou à chaud, on les emploie avec ménagement, on peut faire des sels; c'est là un caractère remarquable de l'hexaméthylène-amine, que nous ne retrouverons chez aucune combinaison ammoniacale des autres aldéhydes. Le premier sel qui ait été préparé a été décrit par Boutlerow qui l'obtint par addition d'HCl à une solution alcoolique de base et lui attribua sa formule $C^6H^{12}Az^4, HCl$; Tollens a décrit un nitrate bien cristallisé $C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H$ (1).

Dans la synthèse de l'hexaméthylène-amine par le chlorobromure de méthylène, j'ai obtenu le bromhydrate $C^6H^{12}Az^4$, HBr en magnifiques cristaux, rhomboédriques à une extrémité et scalénoédriques à l'autre. J'ai même mesuré l'angle principal du rhomboèdre ainsi que ses modifications b^1, d^1, a^1;

Trouvé : pp, 96°47', 96°55', 96°43'; pb^1, 138°20', 138°38'; pd^1, 131°30'.
Calculé : axes, 1:1, 034; pb^1, 138°24'; pd^1, 131°36'; dd^1, 59°48'15".

Enfin j'ai obtenu d'autres sels en opérant comme Boutlerow. J'ai préparé le sulfate acide et le phosphate; il faut avoir soin de dessécher ces sels rapidement et à basse température; ils peuvent alors se conserver presque indéfiniment.

L'hexaméthylène-amine est sensiblement neutre au tournesol, neutre à la phtaléine, mais basique au méthylorange (2), ce qui permet d'y doser directement tout l'acide en présence des deux premiers réactifs, ou comme l'ont fait MM. Brochet et Cambier les basicités successives, en combinant leur emploi avec celui du méthylorange.

Sulfate acide $C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2 + H^2O$. — C'est un

(1) *Berichte*, t. XXIV, p. 695.
(2) ESCHWEILER, *Berichte*, t. XXII, p. 1929.

corps blanc cristallisé fusible d'abord à 108°, bouillonnant vers 130°-140° (sans doute perte de H^2O), se solidifiant ensuite pour fondre de nouveau vers 188°. Il ne change pas de poids à 100°. L'analyse a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Acide sulfurique....	38,22	38,28
Azote..............	21,61	21,87

Phosphate $5C^6H^{12}Az^4, 6PO^4H^3, 10H^2O$. — Cristaux nacrés, fusibles à 188°, en se décomposant et répondant aux analyses suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Acide phosphorique PO^4H^3...	40,33	40,05
Azote........................	18,67; 19,38	19,07
$10H^2O$ (perte à 100°)..........	12,37	12,25

Le bromhydrate fond aussi à 188° : c'est donc un caractère commun aux trois sels; cette température est d'ailleurs voisine de celle où la base elle-même se décompose; leur existence montre dans l'hexaméthylène-amine une tendance à s'unir à diverses doses d'acides. Depuis, MM. Brochet et Cambier ont aussi préparé d'autres sels, savoir : $C^6H^{12}Az^4, AzO^3H$; $(C^6H^{12}Az^4)^2SO^4H^2$; $C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2$. Mes études thermochimiques ont porté sur la plupart de ces sels que j'ai pu préparer tous avec leur composition exacte.

Sels doubles. — Comme la plupart des bases organiques, l'hexaméthylène-amine fournit de nombreux sels doubles. Son chloroplatinate répond à la formule

$$(C^6H^{12}Az^4, HCl)^2 PtCl^4 + 4H^2O.$$

C'est encore Boutlerow qui a préparé ce premier sel double; depuis, MM. Moschatos et Tollens (¹) ont pré-

(¹) *Liebigs' Annalen*, t. CCLXXII, p. 271.

paré un certain nombre d'autres combinaisons; j'en ai obtenu moi-même de nouvelles que je rappellerai ici brièvement.

Hexaméthylène-amine azotate d'argent :

$$C^6H^{12}Az^4, AzO^3Ag,$$

L'azotate d'argent en solution aqueuse, ajouté à une solution également aqueuse de la base, donne immédiatement un précipité blanc cristallisé en tables carrées ou rectangulaires. Le précipité cesse de se former lorsque l'on a ajouté une molécule de sel à une de base. La potasse décompose le sel double formé en oxyde d'argent, hexaméthylène-amine et azotate de potasse. Si donc la formule de ce corps tend à le rapprocher de l'amarine azotate d'argent $[(C^6H^5, CH)^3Az^2]^2AzO^3Ag$, l'action des alcalis l'en éloigne, car on sait que la potasse décompose cette dernière substance en amarine argentique, amarine et azotate de potasse; de sorte qu'il n'y a pas lieu de comparer ces deux substances sous le rapport de la constitution.

L'acide azotique dissout assez bien le sel double, l'ammoniaque encore mieux. La saturation ménagée de l'acide azotique par l'ammoniaque, ou de l'ammoniaque par l'acide azotique, fait réapparaître le précipité. La solution ammoniacale abandonnée à l'air, à la température ordinaire, laisse déposer des prismes durs, incolores, orthorhombiques, quelquefois biseautés et dont la teneur en argent est celle du produit initial.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4, AzO^3Ag$.
Ag pour 100........	34,78	34,84

Chauffée avec l'eau, l'hexaméthylène-amine azotate d'argent ne se réduit qu'à la longue, mais la solution

ammoniacale laisse déposer rapidement de l'argent métallique.

Hexaméthylène-amine chlorure d'argent :

$$C^6H^{12}Az^4, 4AgCl.$$

Cette même solution ammoniacale, additionnée d'HCl, donne un précipité blanc beaucoup moins facilement soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent, et se colorant moins vite à la lumière. La solution ammoniacale de ce précipité, évaporée à l'air, donne des prismes durs ayant la composition ci-dessus. On obtient bien plus abondamment ce corps en ajoutant de l'azotate d'argent à une solution récemment faite de 1 molécule d'hexaméthylène-amine dans 4 molécules d'acide chlorhydrique. La composition est la même.

	Trouvé.	Calculé.
AgCl pour 100.......	80,81; 80,00	80,39
Az pour 100.........	8,02	7,84

Hexaméthylène-amine carbonate d'argent:

$$5C^6H^{12}Az^4, 3CO^3Ag, 15H^2O.$$

Ayant reconnu que la solution de l'hexaméthylène-amine dans l'oxyde d'argent ammoniacal donnait à l'air un sel double carbonaté, j'ai cherché à combiner l'hexaméthylène-amine au carbonate d'argent : pour cela, on fait passer un courant de gaz carbonique dans une solution de 1 molécule de base et de 1 molécule d'oxyde d'argent dissous dans un excès d'ammoniaque. Par évaporation lente, on obtient des prismes presque incolores, très durs, pouvant avoir plusieurs centimètres de long. Leur analyse donne bien la composition correspondant à la formule indiquée.

	Trouvé.	Calculé.
C......................	22,29	22,02
H......................	4,29	5,00
Az.....................	15,51	15,57
Ag.....................	36,09	36,04
H^2O (perte à 150°).......	17,83	15,02

La trop forte perte de poids à 150° vient sans doute de la décomposition partielle du carbonate d'argent avec départ de CO^2.

Ce corps présente, vis-à-vis de l'acide azotique à froid et de l'eau à chaud, seule ou en présence de l'ammoniaque, les caractères de la combinaison avec l'azotate d'argent.

Chloromercurate $C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2, H^2O$. — Il se précipite sous la forme d'aiguilles soyeuses lorsqu'on ajoute une solution aqueuse de chlorure mercurique à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine; il se colore à 170° et se fonce de plus en plus jusqu'à 208°, où il fond en une masse jaune grisâtre. L'hexaméthylène-amine qu'il contient est encore susceptible de fixer Br^2 à la température ordinaire : le sel se transforme en une poudre jaunâtre à odeur de brome à peine perceptible. La dose de brome fixé a été de 23,25 pour 100, au lieu de 22,86 pour 100 calculé.

Chloromercurate $C^6H^{12}Az^4, HCl, 2HgCl^2, H^2O$. — Obtenu comme le précédent en remplaçant la solution aqueuse d'hexaméthylène-amine par une solution chlorhydrique, il se présente en aiguilles blanches, légères, soyeuses, fondant nettement à 165°, redevenant ensuite solides, puis se colorant vers 200° pour fondre de nouveau vers 210°. Ce corps fixe aussi le brome.

Chloromercurate double d'hexaméthylène-amine et d'ammonium :

$$(C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2, H^2O)^2 + (AzH^4Cl, HgCl^2, H^2O).$$

— Obtenu en ajoutant à une solution bouillante d'hexaméthylène-amine contenant du chlorure d'ammonium une solution concentrée de chlorure mercurique dissous à la faveur du chlorure d'ammonium; le précipité qui se fait au point de mélange des deux liquides disparaît par sa répartition dans la masse totale; par refroidissement il se

dépose des cristaux blancs, durs et denses, devenant opaques à 168°, ne fondant pas encore à 210°. Ce corps fixe 17,96 pour 100 de brome, c'est-à-dire Br^2 pour chaque molécule d'hexaméthylène-amine; si tout l'azote qu'il contient s'y trouvait sous forme de cette base, il devrait y avoir une fixation de 20,66 pour 100 de brome. Le calcul indique 18,36 pour la formule écrite plus haut.

Ces chloromercurates ne changent pas de poids à 100°. La molécule d'eau que j'ai adjointe ne saurait donc être affirmée; toutefois, les analyses s'accordent mieux avec sa présence.

L'eau bouillante les décompose peu à peu en donnant une poudre jaune qui n'est autre que de l'oxyde mercurique; il se dégage de l'aldéhyde formique. L'équation suivante, appliquée à l'un quelconque d'entre eux, permet de se rendre compte de la réaction :

$$C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2 + 8H^2O = 6CH^2O + 2HgO + 4AzH^4Cl.$$

Si l'ébullition a été de courte durée et qu'on filtre, il se dépose des cristaux qui sont vraisemblablement un chloromercurate, dissous grâce au chlorure d'ammonium formé.

J'ai aussi préparé un *iodomercurate*

$$C^6H^{12}Az^4, 2HgI^2, H^2O,$$

en cristaux jaune d'or fusibles à 165° en un liquide rouge, en ajoutant à une solution aqueuse d'hexaméthylène-amine un excès de réactif de Tanret, dissolvant à l'ébullition le précipité formé, puis laissant refroidir.

Enfin j'ai obtenu un *iodobismuthate*

$$5(C^6H^{12}Az^4, IH), 3(BiI^3, IH) + 12H^2O$$

ou

$$5(C^6H^{12}Az^4, IH), 3(BiI^4H, 4H^2O)$$

en cristaux rouges, perdant $12H^2O$ à 100° et devenant alors rouge-cinabre. Le produit déshydraté reprend l'eau atmosphérique.

Thermochimie des sels. — Les résultats qui précèdent montrent que l'hexaméthylène-amine est une véritable base. Il m'a semblé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à préciser par les méthodes calorimétriques l'intensité de sa fonction basique. J'ai étudié à cet effet sa chaleur de saturation par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et acétique, et la chaleur de dissolution du chlorhydrate, des trois sulfates et des deux nitrates connus.

Chaleur de saturation. — On a opéré suivant les méthodes habituelles avec 1 mol. = 2^{lit} de base et l'acide de concentration équivalente. Les résultats sont les suivants lorsqu'à $C^6H^{12}Az^4$ on ajoute successivement les acides :

1 molécule de base.	HCl.	AzO^3H.	SO^4H^2.	$C^2H^4O^2$.
	Cal	Cal	Cal	Cal
Pour ½ équivalent.......	1,13	1,15	2,11	0,53
» 1 »	2,13	2,19	4,10	0,81
» 2 »	2,32	2,37	3,51	1,06

Ce Tableau montre que l'addition du deuxième demi-équivalent d'acide nécessaire pour former le sel à un équivalent d'acide dégage moins de chaleur que le premier. On en conclut, inversement, que l'addition d'un équivalent de base à un équivalent de sel neutre dans l'état dissous, dégagerait :

		Cal
Pour le chlorhydrate.............	2 × 1,13 — 2,13 =	0,13
» le nitrate....................	2 × 1,15 — 2,19 =	0,11
» le sulfate....................	2 × 2,11 — 4,10 =	0,12
» l'acétate.....................	2 × 0,53 — 0,81 =	0,25

D'un autre côté, l'addition du deuxième équivalent d'acide pour la formation du sel biacide dégage :

	Cal
Pour le chlorhydrate............	+0,19
» le nitrate.................	+0,18
» le sulfate.................	—0,59
» l'acétate..................	+0,25

Cet ensemble permet de conclure à l'existence d'un sel neutre dissous légèrement dissocié; l'addition d'un excès de base ou, ce qui a été l'expérience réelle, la saturation de la base par une quantité d'acide insuffisante, montre un léger excès thermique; de même, l'addition d'une nouvelle dose d'acide produit un effet du même ordre, mais plus intense, ce qui répond soit à la dissociation du sel neutre diminuée par la présence d'un excès d'acide, soit à la formation d'un sel acide, lequel peut répondre d'ailleurs à une seconde fonction basique plus faible que la première.

Pour l'acétate, les deux effets sont égaux, et leur plus grande valeur indique une plus grande dissociation; je n'ai pas pu préparer d'acétate solide, conformément à ce qui arrive avec les alcalis faibles tels que l'aniline ([1]).

Le sulfate présente, comme les sulfates acides minéraux, l'abaissement thermique habituel, mais cet abaissement est moindre, ce qui concorde avec l'idée d'une seconde basicité.

Dans ces expériences, on ne peut pas pousser plus loin l'addition d'acide, car déjà le deuxième équivalent produit une légère décomposition de la base avec formation de sel ammoniacal et régénération d'aldéhyde formique, comme l'indique le réactif de Nessler. Il est inutile d'ajouter que l'addition d'un alcali fort, potasse ou soude, dans les solutions ci-dessus restitue intégralement la différence des chaleurs de saturation des bases.

([1]) Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXI, 6e série, p. 355; 1890.

Enfin, et cette étude n'a été faite que pour le chlorhydrate parce que cette donnée a été utilisée dans la détermination de la chaleur de formation de l'aldéhyde formique; enfin, dis-je, la chaleur de saturation varie un peu avec la dilution; ainsi :

$C^6H^{12}Az^4(5^{lit}) + HCl(5^{lit}) = C^6H^{12}Az^4, HCl(10^{lit}) \ldots \quad +1^{Cal},86$

$C^6H^{12}Az, HCl(10^{lit}) + HCl(5^{lit}) = C^6H^{12}Az^4, 2HCl(15^{lit}). \quad +0^{Cal},076$

Chaleur de dissolution des sels. — Les sels ont été dissous dans environ 4^{lit} à 6^{lit} d'eau par molécule. J'ai trouvé les nombres suivants :

		Cal
$C^6H^{12}Az^4, HCl$	$-\frac{1}{2}(3,98 + 3,89)$.......	$-3,94$
$C^6H^{12}Az^4, AzO^3H$	$-\frac{1}{2}(5,55 + 5,45)$.......	$-5,50$
$C^6H^{12}Az^4, 2AzO^3H$	$-\frac{1}{2}(14,14 + 14,37)$.....	$-14,26$
$C^6H^{12}Az^4, \frac{1}{2}SO^4H^2$	$+\frac{1}{2}(0,90 + 0,92)$.......	$+0,91$
$C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2$	$-\frac{1}{2}(1,50 + 1,70)$......	$-1,60$
$C^6H^{12}Az^4, SO^4H^2, H^2O$	$-\frac{1}{2}(4,64 + 4,78)$......	$-4,71$

En particulier, ce dernier résultat montre bien l'individualité du sulfate hydraté, que MM. Cambier et Brochet n'avaient pas obtenu.

Chaleur de formation des sels solides. — En combinant ces données avec les précédentes, et sachant que

		Cal
$C^6H^{12}Az^4$ crist.	+ eau = $C^6H^{12}Az^4$ diss.........	$+4,80$
HCl gaz	+ eau = HCl diss..............	$+17,40$
AzO^3H gaz	+ eau = AzO^3H diss......... ..	$+14,40$
AzO^3H sol.	+ eau = AzO^3H diss...........	$+6,60$
SO^4H^2 sol.	+ eau = SO^4H^2 diss............	$+16,20$

on a, pour la chaleur de formation des sels solides :

			Cal
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ HCl gaz	= $C^6H^{12}Az^4$, HCl sol.	+28,27
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ AzO^3H gaz	= $C^6H^{12}Az^4$, AzO^3H sol	+26,89
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ 2 AzO^3H gaz	= $C^6H^{12}Az^4$, 2 AzO^3H sol.....	+50,23
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ AzO^3H sol.	= $C^6H^{12}Az^4$, AzO^3H sol........	+19,09
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ 2 AzO^3H sol.	= $C^6H^{12}Az^4$, 2 AzO^3H sol.....	+34,63
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 sol.	= $C^6H^{12}Az^4$, $\frac{1}{2}$ SO^4H^2 sol......	+16,08
$C^6H^{12}Az^4$ sol.	+ SO^4H^2 sol.	= $C^6H^{12}Az^4$, SO^4H^2 sol.......	+26,11
$C^6H^{12}Az^4SO^4H^2$ sol.	+ H^2O sol.	= $C^6H^{12}Az^4$, $H^2SO^4H^2O$ sol ..	+ 1,66

On obtiendrait les chaleurs de formation à partir de SO^4H^2 ou de AzO^3H liquide en modifiant ces chiffres en raison de la chaleur de fusion desdits acides.

Ces données montrent combien nettement est indiquée l'existence d'une deuxième fonction basique intervenant dans la formation des sels rapportée à l'état solide. Nous voyons l'addition du deuxième équivalent d'acide azotique solide dégager $15^{Cal},5$, presque autant que le premier; celle du deuxième équivalent d'acide sulfurique solide, 10^{Cal}, c'est-à-dire plus que la formation du bisulfate de potasse, à partir du sulfate neutre solide et de l'acide solide, qui ne dégage que $7^{Cal},5$. A noter aussi que la chaleur de formation du nitrate dépasse plus celle du sulfate que dans les sels similaires de potasse ou de soude, où cette différence n'atteint que $1^{Cal},8$ au lieu de $19,09 - 16,08 = 3^{Cal}$ et $34,63 - 26,11 = 2 \times 4^{Cal},26$ trouvés ci-dessus.

Cet ensemble montre, en outre, que l'hexaméthylèneamine est une base faible, puisque sa chaleur de saturation est de $11^{Cal},6$ environ plus petite que celle des sels de potasse correspondants. Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate présentent en solution le même état de stabilité ou très voisin, la différence étant sensiblement la même qu'entre celles des sels alcalins correspondants :

	Cal
Acide chlorhydrique	13,7 — 2,13 = 11,57
Acide azotique..........	13,7 — 2,19 = 11,51
Acide sulfurique........	15,8 — 4,10 = 11,70

Pour l'acétate, la différence est beaucoup plus grande :

$$13,3 - 0,8 = 12^{Cal},5,$$

ce qui est conforme à ce que M. Berthelot nous avait fait connaître sur l'état des sels dissous, dissociés inégalement, le plus dissocié étant celui qui possède une chaleur de saturation plus faible et des chaleurs de saturation surnuméraires plus fortes.

A quel ordre de bases peut-on comparer l'hexaméthylène-amine? Si nous voulions la comparer à quelques bases métalliques prises sous forme de précipité, il faudrait ajouter aux chaleurs de saturation observées la chaleur de dissolution de la base; on aurait ainsi :

$C^6H^{12}Az^4$ sol. + HCl ou AzO^3H diss. = sel dissous..... $+ 7^{Cal}$

ce qui la place près des oxydes de zinc, de cuivre, de plomb, d'argent (dans l'azotate), etc. En fait, Tollens et Moschatos ont constaté que cette base partage les acides du sulfate de cuivre et de l'azotate de plomb, et en précipite des sels basiques, mais elle est sans effet sur les sels magnésiens ou cadmiques dont la chaleur de formation est plus grande. Les mêmes conclusions peuvent être tirées de la comparaison des sels pris sous forme solide.

Si nous voulions la comparer aux bases organiques, c'est des anilines qu'il faudrait la rapprocher; cependant c'est une base un peu plus forte; comme elles, elle fait virer le méthylorange, mais elle est plutôt basique au tournesol alors que ces bases sont indifférentes à ce réactif. On verra plus loin que les quinoléines offrent sensiblement les mêmes chaleurs de formation salines que les anilines; l'isoquinoléine, entre autres, peut fournir un terme de comparaison; cette base donne :

C^9H^7Az sol. + HCl diss. = sel dissous..... + 5,01
C^9H^7Az sol. + HCl gaz. = sel solide....... + 25,67

valeurs plus basses que celles qui concernent l'hexaméthylène-amine.

Telles sont les principales conséquences de l'étude des sels, la dominante étant celle de l'existence d'une deuxième basicité.

V. — Action des éthers halogénés.

Les iodures alcooliques donnent avec l'hexaméthylène-amine des corps de la formule $C^6H^{12}Az^4.RI$; Boutlerow avait signalé l'action de l'iodure d'éthyle et celle de l'iodure de méthylène, mais ne s'attacha pas à cette étude. Wohl ([1]) s'occupa de la question plus tard et prépara les combinaisons $C^6H^{12}Az^4.CH^3I$, C^2H^5I, $\frac{1}{2}CH^2I^2$. Ces corps ont toutes les propriétés des ammoniums quaternaires : solubilité facile dans l'eau, faible dans l'alcool, nulle dans l'éther et précipitation de leur solution aqueuse par les alcalis concentrés.

J'ai constaté que si l'on chauffe pendant quelque temps à 100° le mélange d'iodéthylate d'hexaméthylène-amine et de potasse concentrée, le premier corps se rassemble à la surface sous forme huileuse, en grande partie inaltéré, tandis qu'il s'est régénéré un peu d'hexaméthylène-amine. En effet, le benzène, agité avec la couche huileuse et additionné, après filtration, d'iodure d'éthyle, donne au bout de quelques heures des cristaux d'iodéthylate identique au produit primitif. Il fond comme lui à 146° (Wohl indique 133°, j'ai toujours trouvé 146°) et analysé il donne 42,90 pour 100 d'iode, c'est-à-dire le chiffre théorique.

Ces combinaisons font ressortir le caractère de base tertiaire de l'hexaméthylène-amine. J'ai essayé vainement de fixer plusieurs molécules d'iodure sur cette base : si l'on prolonge l'action, on passe à un ordre de réactions compliquées, au cours desquelles il y a formation de nom-

---

([1]) *Berichte*, t. XIX, p. 1840.

breuses amines : ainsi, en chauffant pendant plusieurs heures un mélange d'hexaméthylène-amine, d'iodure d'éthyle et d'alcool absolu, on obtient à la distillation sur la potasse des bases gazeuses puis des huiles passant jusqu'à 300°. J'espère revenir sur ce point.

J'ai préparé de nouvelles combinaisons, surtout dans le but d'étendre une nouvelle méthode de préparation des amines primaires qui découle des propriétés de ces ammoniums.

Iodamylate $C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I$. — On obtient ce corps en quelques minutes lorsqu'on chauffe à reflux à la température d'ébullition un mélange d'alcool amylique, d'iodure d'amyle et de base. La dissolution qui se produit d'abord est suivie d'une prise en masse; on cesse le feu; on essore et on lave, de préférence au chloroforme. Le produit conserve une odeur tenace d'alcool amylique et renferme des impuretés qui le colorent en jaune et sont difficiles à éliminer.

Il est préférable de prendre une solution chloroformique d'hexaméthylène-amine, d'y ajouter une fois et quart à une fois et demie la quantité théorique d'iodure d'amyle et de chauffer à reflux pendant sept ou huit heures au point d'ébullition du mélange. On obtient un précipité nacré que des lavages au chloroforme rendent absolument blanc.

Les liquides mères sont colorés en jaune et contiennent des produits complexes lesquels, distillés sur la potasse, fournissent des huiles alcalines passant de 80° à 300° et plus. C'est un fait à rapprocher de l'action d'un excès d'iodure d'éthyle.

L'iodamylate d'hexaméthylène-amine forme des lamelles blanches, nacrées, d'une légère odeur amylique, très amères, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool fort, encore moins dans l'éther ou le chloroforme, fusibles vers 156°, jaunissant déjà à 146°. Leur analyse donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Azote..............	15,90	16,56
Iode...............	36,95	37,86

Ce corps fixe I^3 par l'iode ioduré en donnant un précipité cristallisé vert foncé fusible à 127°, se ramollissant déjà à 117°. L'analyse conduit à la formule

$$C^6H^{12}Az^4.C^5H^{11}I.I^2,$$

analogue à celle que j'ai trouvée pour l'iodure d'iodométhylate $C^6H^{12}Az^4.CH^3I.I^3$, corps cristallisé vert, fondant nettement à 144°.

J'ai aussi préparé un iodure d'iodéthylate fusible à 67°, répondant à la formule $C^6H^{12}Az^4.C^2H^5I.I^4.6H^2O$, perdant son eau à 100° (*Bull. Soc. ch.*, t. XIII, p. 355).

Iodallylate et chlorobenzylate. — Ces deux corps se préparent beaucoup plus facilement : à une molécule d'hexaméthylène-amine, pulvérisée et délayée dans quatre fois son poids de chloroforme, on ajoute un peu plus d'une molécule, soit d'iodure d'allyle, soit de chlorure de benzyle. On élève doucement la température : lorsque l'ébullition du chloroforme commence à se produire, la réaction s'anime et s'achève rapidement, surtout avec l'iodure d'allyle; en vingt minutes, on peut la considérer comme terminée.

Par essorage à la trompe, on enlève l'excès de chloroforme, suffisant pour avoir retenu en dissolution l'hexaméthylène-amine et l'éther qui n'ont pas réagi; un lavage au chloroforme achève leur départ et il reste sur l'entonnoir un produit absolument blanc, bien cristallisé, offrant la composition théorique. Le rendement atteint facilement 96 pour 100 dans cette opération et, de plus, les liqueurs-mères chloroformiques, abandonnées à elles-mêmes, fournissent encore, au bout de quelques jours de repos, à la température ordinaire, de nouveaux cristaux

alors magnifiques, pouvant atteindre $0^m,01$ à $0^m,02$ de long sur plusieurs millimètres de côté. Le rendement total devient ainsi presque théorique.

Iodallylate $C^6H^{12}Az^4.C^3H^5I$. — Cristaux blancs, sensiblement inodores, de saveur amère, paraissant appartenir au système orthorhombique, se colorant vers 140°, fusibles avec décomposition et bouillonnement vers 148°, très solubles dans l'eau, assez dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme, précipités de leur solution aqueuse concentrée par la potasse et la soude.

Leur solution est neutre et fait la double décomposition avec les sels d'argent. Leur analyse donne 41,17 pour 100 d'iode au lieu de 41,23, calculé pour la formule ci-dessus.

Comme les autres sels d'ammonium, l'iodallylate précipite par une foule de réactifs : iode, brome, chlorure de mercure, iodure de bismuth et de potassium, etc.

Chlorobenzylate $C^6H^{12}Az^4.C^6H^5.CH^2Cl$. — Mêmes propriétés générales que le précédent sauf une amertume extrême, désagréable, et le point de fusion mal défini vers 192° après commencement de coloration vers 180°.

L'analyse effectuée sur un produit de premier jet simplement lavé une fois au chloroforme a donné en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	13,63	13,32
Az	20,58	21,00

Chloroplatinate du chlorobenzylate

$$(C^6H^{12}Az^4.C^7H^7Cl)^2PtCl^4.$$

— Le chlorure de platine donne directement un précipité jaune pâle, ténu et très peu soluble dont la teneur en platine correspond à la formule ci-dessus.

	Trouvé pour 100.	Calculé pour 100.
Pt	22,26	22,41

VI. — Nouvelle méthode de préparation des amines primaires.

Action des acides sur les sels d'ammonium d'hexaméthylène-amine. — Puisque l'acide chlorhydrique détruit l'hexaméthylène-amine selon l'équation

$$C^6H^{12}Az^4 + 4HCl + 6H^2O = 6CH^2O + 4AzH^4Cl,$$

il est rationnel de se demander si, en agissant sur les alcooylates halogénés, il ne les détruira pas d'une façon analogue :

$$C^6H^{12}Az^4.RI + 3HCl + 6H^2O = 6CH^2O + 3AzH^4Cl + AzH^3RI.$$

Une telle réaction devra se produire, si l'action hydratante ne porte pas sur la fraction

$$\gtrdot Az \begin{matrix} R \\ I \end{matrix}$$

constitutive du sel d'ammonium, pour en séparer le groupement RI; elle aura lieu si ce groupement est plus solidement lié à l'azote que les CH^2 de l'hexaméthylène-amine.

Les corps AzH^3RI ainsi engendrés ne sont autres que des sels d'amines primaires.

Le premier essai a porté sur l'iodométhylate. En faisant bouillir ce corps dans une capsule avec une trentaine de fois son poids d'HCl au $\frac{1}{10}$, on obtient au bout de vingt minutes une solution qui, avec le réactif bismuthique ($BiI^3 + KI$), fournit un abondant précipité de larges paillettes hexagonales d'un rouge vif en masse, mordorées et miroitantes quand elles sont suspendues dans la liqueur. De l'hexaméthylène-amine, mise à bouillir comparativement dans les mêmes conditions, ne donne rien avec

le réactif en question, d'où il résulte que l'hexaméthylène-amine a été détruite et qu'il ne s'est pas formé de base nouvelle en dose sensible. Les paillettes recueillies et lavées après essorage avec de l'alcool à 90° ont donné pour 100

Iode	69,34
Bismuth	24,89

alors que l'iodobismuthate de méthylamine décrit par Kraut (¹) $(CH^3.AzH^2.IH)^3(BiI^3)^2$ exige

Iode	69,66
Bismuth	25,13

Pour vérifier que la base formée était la monométhylamine, on a transformé le bismuthate en chloroplatinate. Ce chloroplatinate était jaune d'or, en paillettes plus ou moins bien hexagonales.

	Trouvé.	Calculé pour $(CH^3AzH^2.HCl)^2PtCl^4$.
Pt pour 100	41,46	41,31

La réaction est très près d'être quantitative, d'après le poids de bismuthate recueilli dans une expérience faite exprès; il est bon d'opérer avec des solutions un peu concentrées, vu la solubilité du bismuthate de méthylamine dans le réactif.

Comme, dans cette réaction, on chauffe et que l'aldéhyde formique produit se trouve momentanément en contact avec le chlorhydrate d'ammoniaque, il pourrait se faire que, selon la réaction indiquée par J. Plöchl (²), la méthylamine formée provînt de l'action réciproque de

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCX, p. 310.
(²) *Berichte*, t. XXI, p. 2117.

ces substances. L'expérience comparative que j'ai mentionnée montre que cette quantité serait, en tous cas, inférieure à la limite de sensibilité du réactif bismuthique dans les conditions où j'ai opéré; de plus, d'après l'auteur cité, il faut un contact prolongé et une certaine concentration, ce qui n'existe pas dans mes expériences. Pendant la réaction, il se dégage une odeur insupportable d'aldéhyde formique, de sorte qu'on peut dire que cet élément, se trouvant éliminé, se trouve mis hors d'action (*voir* plus haut, p. 491).

Pour prouver que la méthylamine formée provenait au moins presque en entier de l'existence du groupe

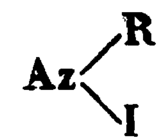
$$Az\begin{matrix} \diagup CH^3 \\ \diagdown I \end{matrix},$$

je me suis ensuite adressé à l'iodamylate et c'est pour vérifier cette conséquence que je l'ai préparé. Le résultat a confirmé mon attente; l'hydratation est seulement plus lente; il faut réitérer plusieurs fois l'action de l'acide et chauffer pendant plusieurs heures. Le liquide obtenu, distillé avec la potasse caustique, donne d'abord de l'ammoniaque et peut-être un peu de méthylamine, puis, vers 100°, une base plus légère que l'eau, très soluble dans ce véhicule, d'odeur amylique; elle passe presque tout entière dans les premières portions. Si l'on pousse plus loin la distillation, l'eau entraîne une petite quantité de gouttelettes huileuses qui la surnagent sans s'y dissoudre, d'odeur également amylique. J'ai observé que ce composé se produisait en d'autant plus grande abondance que la chauffe avait été moins prolongée et, quelques années plus tard, j'ai déterminé sa nature lorsque je fus amené à perfectionner cette méthode de préparer les amines primaires. Les portions basiques solubles passées à la distillation donnent par l'addition de potasse caustique un liquide surnageant, limpide et mobile, qui n'est autre

que de l'amylamine souillée d'un peu d'ammoniaque et de l'huile insoluble signalée. On en sépare facilement l'amylamine par le réactif bismuthique employé à chaud. Après filtration l'iodo-bismuthate d'amylamine cristallise en jolies aiguilles mordorées, rouge brun après dessiccation. Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^5H^{11}AzH^2IH)^3(BiI^3)^2$.
Bismuth pour 100......	22,72	22,81

L'amine régénérée de ce bismuthate et transformée en chloroplatinate donne un sel double contenant Pt pour 100, 33,93 au lieu de 33,73 calculé. On est donc en droit de conclure que le groupement



subsiste après l'hydratation, et que la destruction des sels d'ammonium de l'hexaméthylène-amine fournit un nouveau moyen de préparer les *amines primaires*.

J'ai pu heureusement modifier cette méthode, l'étendre et l'appliquer non seulement aux amines grasses de la série saturée dont j'avais pris intentionnellement deux termes éloignés, mais encore à deux autres amines, l'une, de la série grasse non saturée, l'allylamine, et l'autre, contenant un noyau aromatique, la benzylamine; résultats qui montrent une généralisation possible de cette réaction.

Un perfectionnement, suscité à la fois par l'emploi que j'en avais déjà fait dans les destructions des composés méthyléniques des amines méthyliques à propos d'une méthode de séparation publiée antérieurement ([1]) et par des résultats thermochimiques alors en cours d'études, a

---

([1]) *Thèse de Pharmacie*. Paris, 1896.

été de faire la destruction en milieu non aqueux, mais alcoolique, afin d'éviter les réactions méthylantes et surtout accélérer le départ de l'aldéhyde formique.

Mes recherches donnaient pour chaleur de formation de l'aldéhyde formique dissous, $40^{Cal},4$; d'un autre côté, MM. Berthelot et Ogier ([1]) ont trouvé pour chaleur de formation du méthylal liquide 125^{Cal}; de sorte que la formation de ce corps aux dépens de l'alcool méthylique liquide (chal. de form. : $62^{Cal},4$) et de l'aldéhyde formique dissous se solde par un dégagement de chaleur de $28^{Cal},8$.

$$2\,CH^4O\,\text{liq.} + CH^2O\,\text{diss.} = CH^2(OCH^3)^2\,\text{liq.} + H^2O\,\text{liq.} \quad + x$$
$$x = 125 + 69 - (2 \times 62,4 + 40,4) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +28^{Cal},8$$

Avec l'alcool ordinaire on aurait vraisemblablement un chiffre du même ordre; en tous cas, on peut sûrement escompter une plus grande facilité de réaction en provoquant la transformation avec production simultanée de formal diéthylique $CH^2(OC^2H^5)^2$. L'équation de transformation devient alors

$$C^6H^{12}Az^4.RR' + 3\,HCl + 12\,C^2H^6O$$
$$= 6\,CH^2(OC^2H^5)^2 + 3\,AzH^4Cl + AzH^2R.HR',$$

R étant le radical alcoolique, R′ le radical acide de l'éther minéral employé. On voit que l'on obtient 6 molécules de formal $CH^2(OC^2H^5)^2$ et que la nouvelle équation, comparée à celle sans alcool, comporte un dégagement de chaleur supplémentaire égal à six fois celle du formal à partir de ses composants : alcool et aldéhyde. Dans le cas où l'on emploierait l'alcool méthylique, on aurait par rapport à l'ancienne équation un dégagement de chaleur supérieur de $6 \times 28,8 = 172^{Cal},8$. C'est une quantité énorme.

([1]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XXIII, p. 200.

L'expérience a justifié ces prévisions autant que je pouvais le désirer.

Préparation des amines. — On met dans un appareil distillatoire les quantités de sel d'ammonium, d'alcool à 95° et d'acide chlorhydrique pur des laboratoires, correspondant à peu près aux proportions théoriques

$$C^6H^{12}Az^4.RR' + 3HCl + 12C^2H^6O.$$

La dissolution se fait rapidement; on chauffe ensuite doucement jusqu'à ce que des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque apparaissent. Bientôt leur quantité augmente rapidement et le liquide se sépare en deux couches, l'une, supérieure, de formal diéthylique, l'autre, l'inférieure, est une solution hydroalcoolique saturée de chlorhydrate d'ammoniaque et contenant aussi le sel d'amine; c'est grâce à la richesse du mélange en chlorures que le formal se sépare et vient surnager : on sait que les acétals se séparent facilement par le sel marin, le chlorure de calcium, etc. Cette phase s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur et se continue presque d'elle-même : avec l'iodallylate, elle s'accélère au point de devenir violente. Lorsque la couche supérieure ne paraît plus augmenter, on distille jusqu'à ce qu'elle disparaisse; on peut par le chlorure de calcium séparer dans le liquide distillé 65 pour 100 du formal théorique à obtenir. Le résidu est une solution aqueuse de sel ammoniac et de sel d'amine : on peut par une simple filtration à la trompe séparer le sel ammoniac qui a cristallisé, afin de rendre les opérations ultérieures plus faciles; on a, du premier coup, de 50 à 60 pour 100 du sel théorique. Le liquide filtré est réintroduit dans l'appareil distillatoire et soumis à une nouvelle attaque avec le tiers du mélange chlorhydro-alcoolique primitivement employé; après distillation d'un volume égal à celui qu'on vient d'introduire, on fait une troisième attaque et

on distille. A ce moment le réaction est en général terminée, ce qu'on reconnaît à ce que le produit distillé n'a plus l'odeur particulière du formal.

Ces attaques successives sont nécessaires, du moins dans les conditions où l'on vient d'opérer, car il est hors de doute qu'en employant un acide plus concentré, voire même du gaz, on abrégerait ces opérations déjà fort courtes (six heures ont suffi pour se procurer la benzylamine passant à 184°, à partir de 70gr de chlorure de benzyle et de 70gr d'hexaméthylène-amine); elles sont nécessaires, car il se produit une phase intermédiaire marquée par la formation d'un composé méthylénique de l'amine qui va prendre naissance :

$$C^6H^{12}Az^4.RR' + 3HCl + 10C^2H^6O$$
$$= 5CH^2(OC^2H^5)^2 + 3AzH^4Cl + CH^2:AzR.HR',$$

et la destruction de la nouvelle base est plus longue que celle du sel d'hexaméthylène-ammonium. Dans le cas du chlorobenzylate, on peut démontrer facilement l'existence du corps intermédiaire en prenant le résidu de la première distillation après séparation du sel ammoniac; la potasse en sépare une huile incolore épaisse, presque aussi lourde que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther et qui, lavée à l'eau, pour soustraire l'ammoniaque et la benzylamine qu'elle peut contenir, puis traitée séparément par HCl et C^2H^6O, donne du formal diéthylique et du chlorhydrate de benzylamine pur, cristallisant en larges écailles blanches, brillantes, d'où la potasse concentrée sépare une huile qui se dissout sans louche par la dilution :

$$CH^2:AzC^7H^7,HCl + 2C^2H^6O = CH^2(OC^2H^5)^2 + AzH^2.C^7H^7,HCl.$$

Ce chlorhydrate sans aucune recristallisation a donné à l'analyse 24,51 pour 100 de chlore au lieu de 24,73 calculé.

L'huile insoluble présente donc les caractères d'une combinaison de benzylamine et d'aldéhyde formique.

C'est précisément une combinaison analogue que j'avais obtenue dans la préparation de l'amylamine et l'observation de sa formation en d'autant plus grande quantité que l'attaque par HCl avait été plus courte confirme l'interprétation que je viens de donner. Du reste, cette huile distille vers 300° sans altération sensible et, traitée par $HCl + C^2H^6O$, elle donne aussi du formal et un chlorhydrate d'amine dont le chloroplatinate fort bien cristallisé contient 33,53 pour 100 de platine, alors que la formule $(C^5H^{11}AzH^2.HCl)^2PlCl^4$ exige 33,39.

Ces expériences mettent formellement en évidence la nature de la phase intermédiaire dont il s'agit.

Il n'y a donc plus, après avoir provoqué la formation de l'amine primaire, qu'à la séparer du sel ammoniac par des méthodes appropriées au cas étudié. Dans le cas de la benzylamine la chose fut aisée : la base séparée par la potasse distilla totalement à 184° et présenta les caractères de la plus grande pureté; l'allylamine fut séparée par l'alcool absolu sous forme de chlorhydrate contenant 37,96 pour 100 de chlore alors que le chlorhydrate d'allylamine exige 38,16.

Je dois ajouter que les rendements sont bons; plus de 87 pour 100 pour la benzylamine, plus de 75 pour 100 pour l'allylamine.

En résumé, on voit que, par les modifications apportées, la réaction théorique devient un mode de préparation très facile des amines primaires pures, dès l'instant où l'on peut combiner l'éther minéral correspondant avec l'hexaméthylène-amine, ce qui paraît probable pour un assez grand nombre de cas. Les manipulations sont simples et n'exigent pour les cas étudiés, ni tubes scellés, ni hautes températures, ni la séparation de l'amine primaire d'avec les amines plus substituées, celles-ci ne se formant pas.

VII. — Action de la chaleur sur l'hexaméthylène-amine.

Au moment où je m'occupais de l'hexaméthylène-amine, MM. Trillat et Fayollat ([1]) proposèrent pour sa formule le schéma $CH^2\langle{}^{Az = CH^2}_{Az = CH^2}$, analogue à celui que l'on attribue aux hydramides de la série aromatique. En 1869, M. Friedel ([2]) avait précisément proposé ce dédoublement de la formule et le rapprochement avec l'hydrobenzamide. Or on sait que les hydramides peuvent s'isomériser et donner des bases fortes rien que par l'action de la chaleur; c'est dans le but de vérifier cette relation, que j'entrepris l'étude de l'action de la chaleur; on aurait dû obtenir la dihydroglyoxaline la plus simple $CH\langle{}^{Az — CH^2}_{AzH — CH^2}$. Les résultats sont loin d'être tels et montrent la profonde divergence qui existe entre l'hexaméthylène-amine et les hydramides dont on a tenté de la rapprocher.

Chauffée seule en tubes scellés, à 180°, pendant douze heures, l'hexaméthylène-amine est à peine altérée; mais à 5°-10° au-dessus et mieux à 195°-200°, elle subit une décomposition profonde. A l'ouverture du tube on constate une énorme pression due à des gaz alcalins à odeur de triméthylamine; le fond du tube est occupé par une masse noire poreuse très soluble dans l'alcool.

Gaz. — Dans une expérience faite exprès, 2^{gr} d'hexaméthylène-amine ont donné 490^{cc} de gaz recueillis sur la cuve à mercure. Dans ce gaz l'oxygène enfermé sous forme d'air dans le tube scellé avait disparu, mais on y retrouva exactement l'azote; la portion soluble dans l'eau

([1]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 22; 1894.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. XI, p. 274; 1869.

était de 92,7 pour 100, la portion insoluble était de l'azote, sans hydrogène ni hydrocarbures. L'analyse eudiométrique rapportée à 100 volumes de gaz solubles montra que dans ces 100 volumes il existait condensés :

Az.... 50 vol. H..... 171 vol. C (vap.)..... 21 vol.

ce qui peut s'écrire :

$$93\,AzH^3 + 7\,C^3H^9Az = 100 \text{ volumes.}$$

En effet, ce gaz a consommé 107 volumes d'oxygène, conformément à l'équation

$$93\,AzH^3 + 7\,C^3H^9Az + 106,5\,O^2 = 50\,Az^2 + 21\,CO^2 + 171\,H^2O,$$

en donnant la moitié de son volume d'Az et 21 pour 100 de CO^2.

Toute autre équation où interviendrait de la mono- ou de la diméthylamine conduirait aux mêmes résultats eudiométriques. Exemple :

$$79\,AzH^3 + 21\,CH^3AzH^2 + 106,5\,O^2 = 50\,Az^2 + 21\,CO^2 + 171\,H^2O.$$

Pour affirmer la nature du gaz carboné il fallait donc le séparer du grand excès d'ammoniaque. A cet effet, j'ai ouvert beaucoup d'autres tubes en dirigeant les gaz dans de l'acide chlorhydrique.

La solution a donné avec l'iodure de potassium iodé un précipité instantané cristallisé $(CH^3)^3AzIHI^4$, fusible à 66° contenant 2,13 pour 100 d'azote, précipité que j'ai montré antérieurement être caractéristique de la triméthylamine (1); de plus, l'iodure de bismuth dissous dans l'iodure de potassium a donné un précipité totalement cristallisé répondant exactement à la formule

$$(C^3H^9Az.IH)^3(BiI^3)^2.$$

(1) *Thèse de Pharmacie,* Paris, 1896.

C'est dire que la triméthylamine est la portion dominante, sinon unique, du gaz carboné.

La dose du gaz peut atteindre $\frac{1}{5}$ du poids de l'hexaméthylène-amine chauffée, soit $\frac{1}{7}$ en poids d'azote perdu sous forme de gaz ammoniac et de triméthylamine; c'est plus du $\frac{1}{3}$ de ce que l'héxaméthylène-amine contient d'azote.

Base noire $C^{21}H^{22}Az^8O^2$. — La masse noire est vraisemblablement un mélange de plusieurs substances, mais il y en a une qui domine de beaucoup et qu'on peut obtenir avec la même composition dans des expériences ou par des moyens d'extraction différents. On peut, par exemple, dissoudre le produit noir dans l'alcool à 95° où il se dissout très bien et le précipiter ensuite par l'addition de 2 volumes d'éther ordinaire: il se fait un volumineux précipité marron qu'on filtre et lave soit avec de l'éther, soit avec de l'eau. Par dessiccation ce précipité diminue considérablement de volume, prend une teinte franchement noire, devient très friable et ressemble à de la gomme Kino. On peut aussi dissoudre la matière noire dans HCl et précipiter la base par de l'ammoniaque; la substance a les mêmes caractères; mais la précipitation de la solution alcoolique par l'éther a l'avantage de ne pas introduire de sel étranger.

La substance noire ainsi obtenue possède sensiblement la composition $C^{21}H^{22}Az^8O^2$; c'est un corps *basique* à peine soluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool et les acides. Son caractère saillant, étant donnée son origine, est de ne plus fournir d'aldéhyde formique par les acides bouillants; indice d'une profonde transformation de la molécule primitive. Dissoute dans un grand excès d'AzO^3H au $\frac{1}{3}$ elle ne s'altère pas et possède une telle affinité pour l'azotate d'argent qu'elle le précipite dans ces conditions en donnant un sel double de couleur fauve, qu'on peut dissoudre dans l'AzO^3H au $\frac{1}{3}$ bouillant, sans changer sa teneur en argent; la combinaison se précipite par le refroi-

dissement. Cette affinité pour les sels d'argent est un caractère lointain, il est vrai, qui tend à la rapprocher des glyoxalines. Traitée par HI fumant pendant des centaines d'heures à 100°, elle perd encore $\frac{1}{6}$ de son azote sous la forme de bases volatiles en même temps qu'il existe dans les tubes une forte pression due à des gaz carbonés combustibles, sans doute du méthane; ceci montre que cette base polymérique contient encore des carbones isolés.

Quoi qu'il en soit, j'ai observé que cette substance se transportait avec sa formule $C^{21}H^{22}Az^8O^2$ dans les diverses combinaisons où on la fait entrer.

Base. $C^{21}H^{22}Az^8O^2$.

		Trouvé.	Calculé.
C pour 100		59,97	60,28
H »		5,40	5,26
Az pour 100	précipitée par l'éther..	26,01; 26,19	26,79
	précipitée par AzH^3...	25,8	

Chlorhydrate $C^{21}H^{22}Az^8O^2.3HCl$. — La base évaporée avec un excès d'HCl augmente de 26,8 pour 100 de poids, alors que la formule ci-dessus exige 26,2. La combustion et le dosage d'azote donnent le rapport $\frac{\text{C pour 100}}{\text{Az pour 100}} = \frac{45,68}{20,3}$, le même que $\frac{59,97}{26,2}$, c'est-à-dire que ce rapport est conservé. Ce chlorhydrate présente le même aspect que la base; il est très soluble dans l'eau, et donne une liqueur rouge brun très foncée. Trouvé Cl pour 100, 20,24 au lieu de 20,20.

Chloroplatinate $C^{21}H^{22}Az^8O^2.2HCl.PtCl^4$. — Précipité insoluble de couleur fauve ayant donné 24,2 et 23,02 pour 100 de Pt au lieu de 23,54 calculé.

Azotate double d'argent et de base.

$$C^{21}H^{22}Az^8O^2.2AzO^3H.AzO^3Ag.$$

	Trouvé.	Calculé.
C pour 100	36,02	35,4
Az »	21,71	21,56
Ag »	14,00	15,1

Cette base noire précipite aussi par l'acide picrique, le bichlorure de mercure, l'iode, etc.

Ce que je tenais seulement à démontrer, c'est que cette matière, bien qu'amorphe, constitue une unité chimique se transportant d'une seule pièce dans les diverses combinaisons étudiées. Son origine s'exprime assez simplement, en admettant que cette substance prend de l'eau aux dissolvants pendant les purifications, ce qui doit être vrai, car le produit final est bien moins soluble dans l'alcool, après avoir été précipité une ou deux fois, que lorsqu'il est dissous pour la première fois par ce véhicule. On aurait

$$4\,C^6H^{12}Az^4 = C^{21}H^{18}Az^8 + 7\,AzH^3 + C^3H^9Az$$

et

$$C^{21}H^{18}Az^8 + 2\,H^2O = C^{21}H^{22}Az^8O^2.$$

Cette équation exprime une perte de gaz carbonés plus forte que celle observée, mais, à côté de la substance noire, il se forme quelques produits moins condensés qu'on retrouve dans les eaux-mères éthéro-alcooliques ou dans la liqueur ammoniacale d'où la masse principale a été précipitée.

Bref, il est remarquable de voir l'hexaméthylène-amine, corps relativement pauvre en hydrogène, perdre ainsi des doses considérables de cet élément sous forme d'ammoniaque. Notons aussi que la présence de $Az(CH^3)^3$ paraît y indiquer l'existence du groupement $Az\begin{array}{l} \diagup C\equiv \\ -C\equiv \\ \diagdown C\equiv \end{array}$ que nous retrouverons par l'étude de l'hydrogénation, bien qu'ici cette conclusion ne soit pas très autorisée, en ce sens que la réaction a lieu entre plusieurs molécules.

VIII. — Hydrogénation. Formation de triméthylamine. Constitution.

En 1894, MM. Trillat et Fayollat obtinrent de la monométhylamine par l'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine, ce qu'ils traduisirent par les équations successives

$$(1) \qquad CH^2\left\langle\begin{matrix} Az = CH^2 \\ Az = CH^2 \end{matrix}\right. + 2H^2 = CH^2\left\langle\begin{matrix} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3 \end{matrix}\right.,$$

$$(2) \qquad CH^2\left\langle\begin{matrix} AzH.CH^3 \\ AzH.CH^3 \end{matrix}\right. + H^2O = CH^2O + 2AzH^2CH^3.$$

Ils ne donnèrent comme indication du caractère de la base obtenue que la solubilité de son chlorhydrate dans l'alcool absolu. La première phase se produit au moyen du zinc, de l'acide chlorhydrique en grand excès et en chauffant vers la fin de l'expérience; la seconde, par l'action des alcalis, bien qu'il paraisse bizarre que la réaction puisse revêtir la forme (2), un corps tel que $CH^2(AzHCH^3)^2$ devant être relativement volatil, s'il existe. J'ai repris cette expérience : j'ai d'abord fait exactement une solution d'hexaméthylène-amine privée d'excès d'ammoniaque par l'ébullition, puis j'ai hydrogéné *à froid*, avec du zinc, et soit de l'acide acétique, soit de l'acide chlorhydrique ajouté peu à peu. Le résultat est le même. On obtient finalement de l'ammoniaque et de la triméthylamine; il se forme peut-être un peu d'amines moins méthylés, mais la triméthylamine domine au point que les bases déplacées par la soude caustique en contiennent $\frac{2}{3}$ de leur poids.

Elle a été obtenue rigoureusement pure en versant la solution chlorhydrique des bases gazeuses dans le réactif

bismuthique qui la sépare de l'ammoniaque. L'iodobismuthate a donné, à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $[(CH^3)^3Az.HI]^3(BiI^3)^2$
Bi pour 100........	24,39	23,98
I »	65,67	65,72
Az »	2,44	2,42

Comme les chiffres à trouver pour les iodobismuthates des deux autres méthylamines seraient très voisins, j'ai transformé l'amine en chloroplatinate ; celui-ci a cristallisé en gros octaèdres et cuboctaèdres orangés, alors que le chloroplatinate de monométhylamine cristallise en paillettes dorées hexagonales et celui de diméthylamine en longues aiguilles prismatiques orangées. Son analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $[(CH^3)^3Az.HCl]^2PtCl^4$.
Pt pour 100...	36,72; 36,98	36,93
Cl » ...	39,50	40,34
Az » ...	5,45	5,30

L'amine donne instantanément, avec de l'iodure de méthyle, l'iodure de tétraméthylammonium (trouvé pour 100, I = 63,07 ; calculé, 63,18) sans produit secondaire ; avec le réactif iodo-ioduré, le chlorhydrate donne un précipité vert cristallisé, fusible à 66°, caractéristique de la triméthylamine; enfin cette même solution ne donne aucune trace de coloration ou de précipité avec le réactif de Nessler, ce qui exclut la présence de la monométhylamine, qui le précipite en jaune.

A l'époque où je signalais ces faits, il n'avait été exécuté que fort peu de recherches systématiques sur la constitution de l'hexaméthylène-amine. La formation de trimé-

thylamine était un argument de premier ordre, rendant inadmissibles la formule de MM. Trillat et Fayollat,

$$CH^2\begin{cases} Az = CH^2 \\ Az = CH^2 \end{cases}, \text{ et celle de Boutlerow, } Az\begin{cases} Az(CH^2)^2 \\ Az(CH^2)^2. \\ Az(CH^2)^2 \end{cases}$$

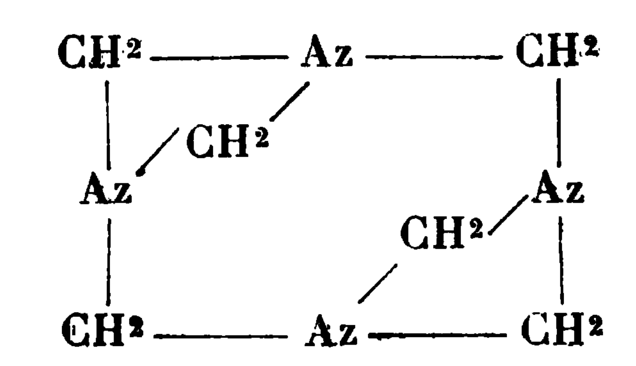
J'en tirai cette conséquence, qu'elle renfermait le groupe

$$Az\begin{cases} C \\ C \\ C \end{cases}$$ et je proposais la formule d'hydrogénation :

$$\begin{array}{c} Az \text{ —— } CH^2 \text{ —— } Az \\ CH^2\langle\rangle CH^2 \quad CH^2\langle\rangle CH^2 + 6H^2 \\ Az \text{ —— } CH^2 \text{ —— } Az \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Az - CH^3 + AzH^3 \\ = CH^3\,CH^3 \qquad\qquad CH^3\,CH^3. \\ AzH^3 + CH^3 - Az \end{array}$$

J'ai su très récemment, par un article paru dans le *Journal für praktische Chemie* (¹), que cette formule avait été donnée en 1881 par Van't Hoff (²) sous la forme identique :



Ceci importe peu; j'ai surtout établi des points capitaux dans l'histoire de l'hexaméthylène-amine : la for-

---

(¹) GEORG COHN, *Sur la constitution de l'hexam.-am.*, t. LVI, p. 345; 1897.

(²) *Ansichten über organischen Chemie*, t. I, p. 121. Brunswick, 1881.

mation de triméthylamine par addition d'hydrogène; l'isolement des atomes de carbone un à un, prouvés par la synthèse au moyen des dérivés CH^2RR' et par la destruction en CH^2O et AzH^3; le mécanisme des substitutions qui ont lieu par hydratation préalable, ce qui crée des fonctions alcalis secondaires qui n'existaient pas, car la base est tertiaire, fonctions alcalis secondaires susceptibles d'être nitrosées.

Il est facile de répéter l'hydrogénation à froid; cependant MM. Cambier et Brochet ([1]) en ont considéré l'importance comme illusoire : « La réduction indiquée par M. Trillat nous paraît pour le moins superflue, et la soi-disant vérification de sa formule est illusoire », et plus loin, en conclusion : « Quant à vouloir, comme MM. Trillat et Delépine, déduire la formule de constitution de l'hexaméthylène-amine de l'étude des amines *grasses* qui prennent naissance à ses dépens, quand elle se trouve soumise à l'action des acides (et non pas des hydrogénants), nous répétons que c'est impossible, puisque le premier effet des acides est de décomposer l'hexaméthylène-amine en aldéhyde formique et ammoniaque, et que ce n'est qu'ultérieurement que se forment les amines *grasses*, par une suite de réactions sur lesquelles nous reviendrons prochainement. »

Cette suite de réactions en question est celle de l'aldéhyde formique *à chaud* sur les sels ammoniacaux dont Plöchl avait donné les équations sans en tirer tout le parti que MM. Brochet et Cambier en ont tiré pour faire de cette réaction un procédé extrêmement commode de préparation des méthylamines ([2]). Elle consiste dans une oxydation-réduction interne de l'aldéhyde formique dont j'ai depuis montré le mécanisme chimique et thermique

([1]) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 213.
([2]) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 533.

(*voir* action de H^2O sur CH^2O), et qui peut s'exprimer par les équations suivantes :

$$(1)\quad 3CH^2O + 2AzH^4Cl = 2CH^3.AzH^2.HCl + CO^2 + H^2O,$$
$$(2)\quad 6CH^2O + 2AzH^4Cl = 2(CH^3)^2AzH.HCl + 2CO^2 + 2H^2O,$$
$$(3)\quad 9CH^2O + 2AzH^4Cl = 2(CH^3)^3Az.HCl + 3CO^2 + 3H^2O.$$

Si le mécanisme hydrogénant est remplacé par l'une quelconque de ces équations, on pourra le confirmer facilement en faisant barboter l'excès d'hydrogène qui se dégage dans de l'eau de baryte. Dans une Communication faite à la Société chimique avant la publication des lignes citées ci-dessus, je confirmai de nouveau l'addition pure et simple de l'hydrogène; l'excès d'H dirigé pendant plusieurs jours dans une solution de baryte ne donna qu'un précipité insignifiant (dû sans doute au carbonate de zinc de la grenaille), des centaines de fois plus faible que celui qui serait résulté de la dose de triméthylamine formée d'après l'équation (3).

L'hydrogénation de l'hexaméthylène-amine avec production de triméthylamine est un fait formel.

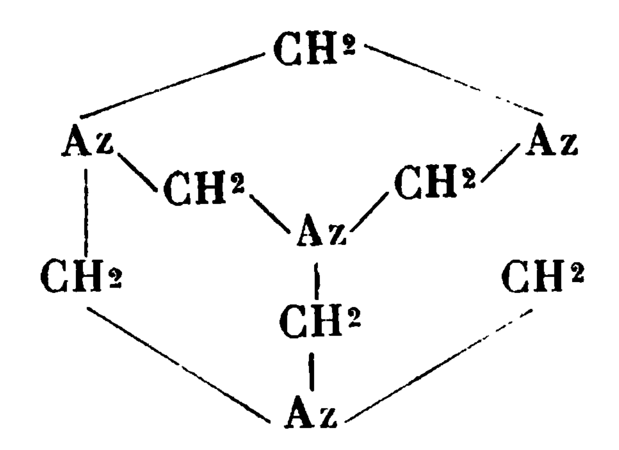
Ceci n'empêche nullement les réactions ci-dessus d'être réelles, mais elles ont lieu *à chaud* et dans des conditions essentiellement différentes qui n'ont plus de rapports avec l'hexaméthylène-amine, mais avec ses produits d'hydratation.

Cette facile formation de triméthylamine conduit à la même conclusion que l'action de la chaleur; tout rapprochement entre l'hexaméthylène-amine et les hydramides aromatiques doit être écarté. Ces derniers, en effet, par l'hydrogénation, fournissent un amine primaire et un amine secondaire, sans amine tertiaire :

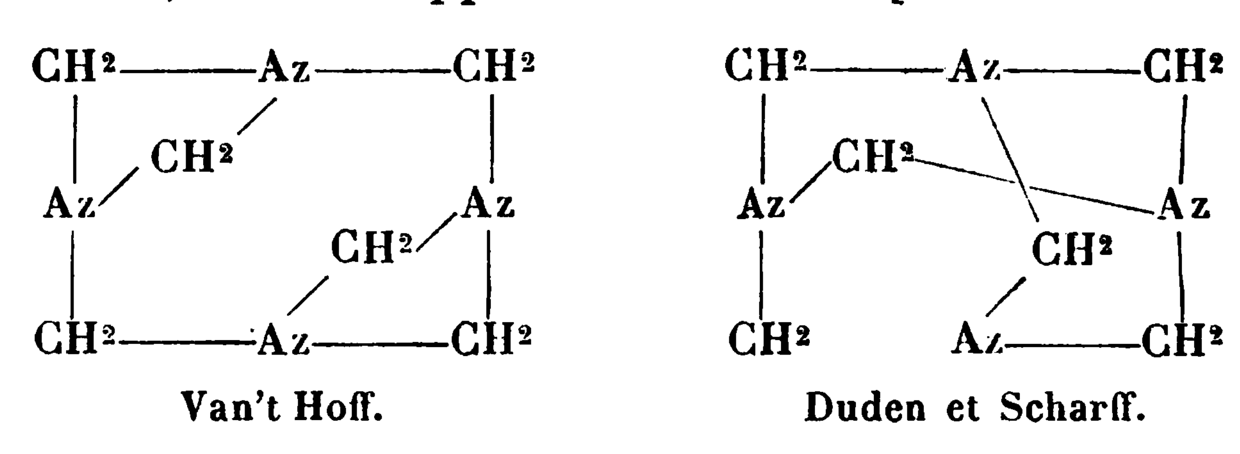
$$\begin{aligned}&RCH{=}Az{-}CH.R{-}Az{=}CH.R + 3H^2\\&\quad = RCH^2.AzH^2 + RCH^2.AzH.CH^2R.\end{aligned}$$

Je crois peu utile de m'étendre trop longuement sur la

constitution de l'hexaméthylène-amine; depuis les recherches de MM. Trillat et Fayollat, Cambier et Brochet, et les miennes, MM. Duden et Scharff ([1]) ont publié un long Mémoire et ont conclu à la formule :



Dans sa Note plus récente du *Journal für praktische Chemie,* G. Cohn fait remarquer qu'en donnant à cette dernière formule et à celle de Van't Hoff les dispositions suivantes, elles se rapprochent beaucoup :



Van't Hoff. Duden et Scharff.

Quant à celle de Lösekann ([2]) :

$$Az\begin{cases} CH^2 - Az = CH^2 \\ CH^2 - Az = CH^2 \\ CH^2 - Az = CH^2 \end{cases}$$

qui a été défendue par MM. Cambier et Brochet comme supérieure à celle de Van't Hoff, ces auteurs ont tenu surtout à lui faire exprimer la monobasicité, la combinaison avec un seul éther halogéné, et la possibilité de produits d'additions. Aucun de ces trois faits n'a besoin

---

([1]) *Liebig's Annalen,* t. CCLXXXVIII, p. 241.
([2]) *Berichte,* t. XXIV, p. 196. Ref.

de formule spéciale pour son expression : d'abord la monobasicité n'est pas démontrée ; au contraire, on connaît un dinitrate, un sulfate, un phosphate à plusieurs équivalents d'acide et c'est une chose connue que l'action sur les réactifs colorés n'est que relative ; nombre de corps symétriques donnent des produits d'addition successifs de stabilités très différentes ; enfin les doubles liaisons pour exprimer les additions de I^2, I^4, Br^2, Br^4, etc. ne sont pas nécessaires, car les corps azotés ont vis-à-vis des éléments halogènes des capacités de saturation supplémentaires extrêmement exagérées ; exemples

$$(CH^3)^3AzI^2;\quad (CH^3)^3AzIH.I^4;\quad (C^2H^5)^4AzI.I^4,\ \ldots.$$

D'ailleurs, ces auteurs, dès la première transformation, assez difficile à saisir, qu'ils impriment à leur formule, s'empressent de retourner à une formule cyclique ; c'est le cas du passage de l'hexaméthylène-amine au dérivé dinitrosé :

$$Az\begin{cases} CH^2 - Az = CH^2 \\ CH^2 - Az = CH^2 + 2\,Az^2O^3 \\ CH^2 - Az = CH^2 \end{cases}$$

$$= Az\begin{cases} CH^2 - Az.AzO - CH^2 \\ \text{———} CH^2 \text{———} \\ CH^2 - Az.AzO - CH^2 \end{cases}Az + CO^2 + Az^2O + H^2O.$$

Comme ce dérivé nitrosé fixe I^2, il serait logique de lui réserver une double liaison.

La formule de Duden et Scharf exprime surtout que par des réactions avancées on arrive au noyau hexagonal

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ / & & \backslash \\ Az- & & Az- \\ | & & | \\ CH^2 & & CH^2 \\ \backslash & & / \\ & Az- & \end{array}$$

On y arrive en procédant par hydratations successives,

suivant le mécanisme que j'ai indiqué à propos des dérivés nitrosés.

Observons que l'hexaméthylène-amine contient dix groupes, 6(CH^2) et 4Az qu'il suffit d'assembler deux à deux, ce qui peut prêter à beaucoup de combinaisons, et que chaque auteur n'a exprimé qu'un petit nombre de faits :

Brochet et Cambier : la *monobasicité;* mais, en dehors de cela, ils retombent aussitôt sur la deuxième transformation de celle de Duden et Scharff;

Duden et Scharff : l'existence de dérivés de la pentaméthylènetétramine et de la triméthylènetriamine procédant par hydratation de l'hexaméthylène-amine :

```
              CH²                     |                      CH² — Az — CH²
        /            \                |                       |     |     |
      Az  \CH²     CH²/ Az            |  + H²O = CH²O + HAz  CH²   AzH,
      |       \ Az /     |            |                       |     |     |
     CH²        |       CH²           |                      CH² — Az — CH²        (A)
        \      CH²     /              |                           CH²
         \      |     /               |                         /     \
           \    Az  /                 |                      AzH       AzH
                                      |  + 3H²O = 3CH²O +     |         |    + AzH³.
                                      |                      CH²       CH²
                                      |                         \AzH/              (B)
```

Les H des AzH peuvent être diversement remplacés. A noter que la formule suivante :

```
        Az — CH²
      /     \       \
  CH²       CH²     Az — CH² — Az = CH²
      \     /       /
        Az — CH²
```

rend encore mieux compte de toutes ces transformations.

Les dérivés de la pentaméthylènetétramine seraient

```
       AzR—CH²
  CH² <          > Az — CH² — Az = CH².
       AzR—CH²
```

Ils procèdent de la première formule en remplaçant

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}Az-\\ \\ Az-\end{array}\right\rangle CH^2 + H^2O \text{ par } CH^2\left\langle\begin{array}{l}AzH-\\ \\ AzH-\end{array}\right. + CH^2O$$

et substituant à H de AzH divers radicaux. C'est surtout le passage au noyau hexagonal qui se simplifie; en effet, pour passer de (A) à (B), il faut détruire toute la portion $\begin{array}{l}-CH^2\\ \ \ |\\ \ \ AzH\\ \ \ |\\ -CH^2\end{array}$ déjà formée, tandis que la nouvelle formule exige simplement la continuation de l'hydratation en respectant les transformations déjà effectuées :

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l}AzR-CH^2\\ AzR-CH^2\end{array}\right\rangle Az - CH^2 - Az = CH^2 + 2H^2O$$

$$= 2CH^2O + CH^2\left\langle\begin{array}{l}AzR-CH^2\\ AzR-CH^2\end{array}\right\rangle AzH + AzH^3;$$

à son tour l'H de AzH peut être remplacé et ce sans destruction d'aucun des groupements déjà constitués.

Si l'on admet que les premières substitutions frappent de préférence le groupement $CH^2\left\langle\begin{array}{l}Az-\\ \\ Az-\end{array}\right\rangle CH^2$, on voit que celles-ci marcheront par paire, ce qui est conforme à tous les faits actuellement connus. Ensuite, par une transformation plus profonde, on aura la formule hexagonale susceptible d'être trisubstituée, tandis que la formule

$$\begin{array}{ccc}CH^2 & -Az- & CH^2\\ | & | & |\\ AzH & CH^2 & AzH\\ | & | & |\\ CH^2 & -Az- & CH^2\end{array}$$

laisse prévoir l'existence de deux nouvelles substitutions

par perte de CH^2 et pourra donner le groupement octogonal

$$\begin{array}{lcl} CH^2 - & AzH & - CH^2 \\ | & & | \\ AzH & & AzH \\ | & & | \\ CH^2 - & AzH & - CH^2 \end{array}$$

Or, le travail de Duden et Scharff a été entrepris pour démontrer la non-existence de ce groupement que j'avais primitivement adopté ; comme, d'après eux, on est toujours conduit à la formule à 6 chaînons, la nouvelle formule que j'indique pourrait suffire à expliquer les faits connus, d'une façon très simple n'exigeant ni transposition compliquée comme celle défendue par MM. Brochet et Cambier, ni la destruction de substitutions déjà effectuées comme celle de Duden et Scharff, ni enfin la possibilité de dérivés tétrasubstitués comme je l'avais autrefois avancé d'après le poids moléculaire du trinitroso dérivé $(CH^2.Az.AzO)^3$ pris en solution acétique.

CHAPITRE II.

ALDÉHYDE FORMIQUE.

L'aldéhyde formique $H - C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ est le plus simple de tous les aldéhydes. Son étude chimique proprement dite présentait encore quelques points bizarres à élucider, bien que l'étude de ses réactions vis-à-vis d'une foule de composés organiques eût déjà pris un grand développement, grâce à sa facilité extraordinaire à entrer en jeu dans les combinaisons chimiques. Il m'a semblé que l'étude thermochimique de l'aldéhyde formique laquelle n'avait pas encore été effleurée, pourrait offrir beaucoup d'intérêt, tant parce qu'il s'agissait du premier terme des aldéhydes que parce que son étude était la conséquence nécessaire

de celle de son dérivé ammoniacal et aussi que les théories actuelles relatives à l'assimilation du carbone tendent à faire de ce corps le pivot de synthèse des hydrates de carbone dans le végétal.

J'étudierai cet intéressant aldéhyde aux points de vue suivants :

1° Propriétés, d'après les travaux chimiques antérieurs;

2° Chaleur de formation à l'état gazeux;

3° Chaleur de formation à l'état dissous; action sur l'ammoniaque;

4° Action de la potasse sur les solutions;

5° Polymères;

6° Nature des solutions;

7° Action de l'eau à haute température; application au rôle de l'aldéhyde formique chez les plantes vertes;

8° Action sur les sels ammoniacaux; cas particulier du sulfhydrate d'ammoniaque.

I. — Propriétés.

Je ne présenterai ici qu'un résumé extrêmement bref en faisant abstraction de toute réaction chimique, me bornant aux propriétés dites *physiques*.

L'aldéhyde formique *réel*, si l'on peut s'exprimer ainsi pour désigner l'homologue inférieur véritable de l'aldéhyde éthylique bouillant à $+21^{\circ}$, a été préparé il y a peu d'années par Kékulé [1], en condensant dans un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther, les vapeurs formées par la volatilisation du trioxyméthylène, substance polymère de l'aldéhyde. On obtient ainsi un liquide incolore, d'odeur insupportable, piquant les yeux, irritant les voies respiratoires, de densité 0,8153 à -20° et bouillant vers cette température. Les vapeurs dégagées

[1] *Berichte*, t. XXV, p. 2435.

ne tardent pas à se condenser dans les parties plus chaudes sous forme d'un produit solide polymérique. Déjà à — 20°, ce liquide se transforme lentement en polymère solide; au-dessus, la transformation est rapide; elle se produit avec un dégagement de chaleur et un crépitement que l'auteur compare à la polymérisation de l'acide isocyanique liquide en cyamélide.

Ce liquide est donc pratiquement indistillable; aussi ai-je dû renoncer à déterminer ses constantes thermiques. J'ai constaté qu'on pouvait le mêler au benzène, au chloroforme préalablement refroidis et obtenir ainsi de véritables mélanges avec ces solvants; si on les laisse revenir à une température plus élevée, ils bouillent comme une solution sursaturée d'un gaz en même temps qu'ils se troublent par suite de la polymérisation de l'aldéhyde en trioxyméthylène; le gaz dégagé se polymérise lui-même à quelque distance de la solution. Si l'on ajoute un alcool ou de l'eau, on obtient des solutions définitives, mais on ne peut plus en régénérer le gaz; ce point sera élucidé.

Le trioxyméthylène qui sert à la préparation du gaz est, par contre, anciennement connu; ce polymère prend généralement naissance dans les multiples circonstances où doit se former l'aldéhyde méthylique. Il suffit de rappeler que ce corps fut découvert par Boutlerow dans l'action de l'oxalate d'argent sur l'iodure de méthylène. Ce savant lui attribua d'abord la formule $(CH^2O)^2$ et le nom de *dioxyméthylène*. Hofmann [1] lui donna le nom de *trioxyméthylène* dans le but de le comparer au trithiotriméthylène $(CH^2S)^3$ lequel, gazeux ou combiné, se comporte réellement comme un trimère de l'aldéhyde sulfuré CH^2S; mais c'est tout, car le trioxyméthylène volatilisé a une densité de vapeur correspondant à la

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XII, p. 353; t. XIV, p. 218; 1869 et 1870.

valeur simple $CH^2O = 30$; son insolubilité dans tous les dissolvants n'a pas permis d'en prendre autrement le poids moléculaire.

On donne aussi couramment le nom de *trioxyméthylène* au produit obtenu par l'addition de SO^4H^2 aux solutions concentrées de CH^2O; il se dépose une poudre blanche insoluble qu'on peut recueillir et laver.

Le nom de *trioxyméthylène* devrait plutôt être réservé au corps cristallisé, fusible à 61° que Pratesi [1] a désigné sous le nom d'*α-trioxyméthylène* et qui, gazeux, possède le poids moléculaire $(CH^2O)^3$.

Je conserverai ici le nom de *trioxyméthylène,* conformément à l'usage, pour désigner le produit de polymérisation soit du gaz, soit du liquide, soit enfin de déshydratation des solutions concentrées par l'acide sulfurique, bien que ce corps soit vraisemblablement un produit de plus haute condensation que celle exprimée par la formule $(CH^2O)^3$. D'ailleurs, l'existence de deux trimères de l'aldéhyde formique

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH^2 & & CH^2 \\ | & & | \\ O & & O \\ & CH^2 & \end{array}$$

ne se prévoit pas par la Stéréochimie et celle du polymère de Pratesi force à admettre pour le trioxyméthylène ordinaire une condensation inconnue $(CH^2O)^n$.

L'aldéhyde formique se dissout facilement dans l'eau; ce dissolvant peut en prendre jusqu'à 40 pour 100, d'après les auteurs; au delà, on dit qu'il se dépose du trioxyméthylène; la nature du dépôt formé sera l'objet de l'article PARAFORMALDÉHYDE.

Les solutions ont fait l'objet de travaux intéressants de

(1) *Gazz. chim. ital.*, t. XIV, p. 139.

MM. B. Tollens et F. Mayer (¹) et de MM. Grossmann et W. Escheweiler (²). Ces auteurs ont signalé les particularités extrêmement curieuses que l'on observe dans la détermination du poids moléculaire de CH^2O dissous. La cryoscopie d'une solution aqueuse diluée, de 1 à 4 pour 100, donne le chiffre normal ou sensiblement normal $M = 30$, si la solution diluée observée a été faite depuis un temps suffisant; cette valeur ne change pas avec le temps. Mais si l'on prend une solution concentrée d'aldéhyde et qu'on la dilue pour arriver au même titre que précédemment, puis qu'on observe le plus rapidement possible l'abaissement du point de congélation, on trouve pour le poids moléculaire de l'aldéhyde dissous un chiffre presque double, lequel diminue ensuite peu à peu. Il se passe évidemment là un phénomène singulier et pour l'expliquer MM. B. Tollens et F. Mayer supposèrent qu'il existait :

1° Dans les solutions diluées, du formaldéhyde simple;

2° Dans les solutions concentrées, un polymère soluble ou *paraformaldéhyde*;

3° Enfin un polymère solide insoluble, l'oxyméthylène ou *métaformaldéhyde;*

Soit trois modifications de l'aldéhyde formique.

MM. Grossmann et Escheweiler n'admettent pas l'existence de l'oxyméthylène insoluble, car ce corps, d'après eux, se dissout peu à peu dans l'eau froide; toutefois ils relatent une expérience où l'oxyméthylène, sublimé et conservé un jour au-dessus de l'acide sulfurique, ne s'était pas encore dissous au bout de quatre mois. Il est probable, d'après ce que nous verrons, que leur oxyméthylène dont ils n'indiquent pas la préparation, était un mélange de paraformaldéhyde et de trioxyméthylène.

(¹) *Berichte,* t. XXI, p. 1566, 2026 et 3503; 1888.
(²) *Liebig's Annalen,* t. CCLVIII, p. 95; 1890.

MM. Tollens et Mayer avaient appelé paraformaldéhyde le corps que l'on obtient lorsqu'on évapore au bain-marie une solution d'aldéhyde formique, ou lorsqu'on la concentre sur l'acide sulfurique. « Le liquide, disent-ils, s'épaissit peu à peu, et des flocons mous s'en séparent qui deviennent durs et opaques; finalement, on a l'oxyméthylène sec. » La caractéristique de ce corps est sa solubilité dans l'eau, et c'est en partant de l'hypothèse que ce polymère existe dissous dans les solutions concentrées, qu'ils furent conduits aux expériences cryoscopiques citées plus haut. C'est parce que ce corps ne se résout que graduellement en molécules simples par la dilution qu'on observe les particularités signalées.

Ces auteurs n'analysèrent pas ce *paraformaldéhyde*. Lösekann [1] est le premier auteur qui ait indiqué que le produit spontané de polymérisation des solutions concentrées ou de concentration plus grande de ces mêmes solutions *n'est pas anhydre*. Il trouva la composition $(CH^2O)^6H^2O$ et proposa la formule de structure suivante (hexaoxyméthylène) :

$$OH.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.OH.$$

L'ensemble de ces recherches montre que la question de la nature de l'aldéhyde dissous ou polymérisé n'est pas tout à fait résolue, et c'est pourquoi j'ai cru utile de l'approfondir par les méthodes calorimétriques, susceptibles au moins de renseigner sur les variations thermiques qui accompagnent les transformations de l'aldéhyde formique.

Les propriétés de l'aldéhyde, soit liquide, soit gazeux, rendent impossible la détermination de sa chaleur de formation sous ces deux états par les méthodes ordinaires, c'est-à-dire par simple combustion, puisque ces corps se

(1) *Berichte*, t. XXIV, p. 196. Ref.

polymérisent rapidement à la température ordinaire. Le gaz n'existe, stable, que vers 170° et le liquide ne se conserve qu'au-dessous de — 20°. Il a donc fallu recourir à des méthodes détournées; je me suis efforcé d'atteindre le but en ce qui concerne le gaz.

II. — Chaleur de formation de CH^2O gazeux.

Cette détermination se ramène à celle de la chaleur de dissolution du gaz, celle de la chaleur de formation de l'aldéhyde dissous étant déterminée comme il sera expliqué plus loin.

J'ai tout d'abord observé que le chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air condense parfaitement l'aldéhyde à l'état liquide; il est bien difficile d'éviter quelques flocons de polymère solide, mais cela ne nuit en rien. En cessant de refroidir le chlorure de méthyle qui bout à — 23°, le liquide se maintient inaltéré pendant plusieurs heures, ce qui suffit largement pour les expériences; on adapte alors au-dessus de l'éprouvette qui le contient un bouchon muni de deux tubes de verre dont l'un, plongeant dans le liquide, est relié à un générateur d'hydrogène sec; l'autre, assez long pour permettre le réchauffement des gaz, conduit l'hydrogène chargé de vapeurs d'aldéhyde formique dans l'eau d'un calorimètre. De cette façon, les vapeurs se polymérisent à peine sur leur parcours, beaucoup moins que lorsque le gaz chaud rencontre une paroi froide. A 2° au-dessous de son point d'ébullition, l'aldéhyde possède évidemment une assez grande tension de vapeur pour que l'hydrogène en soit saturé; la dissolution dans l'eau est d'ailleurs parfaite. L'expérience dure au plus dix minutes et suivant la rapidité du courant on peut réaliser une élévation de 1° à 2°. L'aldéhyde dissous est ensuite dosé au moyen de l'ammoniaque; on obtient ainsi des résultats très concordants

comme le montrent les chiffres suivants, où la dose de CH^2O varie plus que du simple au double :

	Gaz dissous.	Chaleur dégagée.	Par gramme.	Moyenne.
	gr	cal	cal	
I	0,9855	485,75	492,9	
II	0,7620	382, 4	501,8	cal 500,7
III	1,8240	927, 8	508,6	

d'où

$$CH^2O \text{ gaz} + \text{eau} = CH^2O \text{ diss} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +15^{Cal}$$

Ce chiffre dépasse de $5^{Cal},4$ celui de l'aldéhyde éthylique; il surpasse celui de nombre de gaz tels que AzH^3, H^2S, Cl^2, CO^2, ..., et se rapproche de celui des hydracides énergiques. Il en résulte pour la chaleur de formation par les éléments de l'aldéhyde gazeux $25^{Cal},4$, celle de l'aldéhyde dissous étant $40^{Cal},4$.

La valeur homologue déduite de la chaleur de formation de l'aldéhyde ordinaire gazeux serait

$$51^{Cal},1 - 5^{Cal},7 = 45^{Cal},4.$$

Le premier terme de la série présente donc une anomalie analogue à celle qui existe entre les acides acétique et formique et plus marquée encore, offrant ainsi une réserve d'énergie qui se manifeste dans les combinaisons ultérieures et les polymérisations, ainsi que M. Berthelot l'a montré. En particulier, considéré comme hydrate de carbone $C + H^2O$, cet aldéhyde offrirait sur le carbone seul un excès d'énergie de

$$69^{Cal} - 25^{Cal},4 = 43^{Cal},6.$$

Quoi qu'il en soit, la grandeur de la chaleur de dissolution implique l'idée d'une combinaison de l'aldéhyde avec l'eau; effectivement, ce gaz, liquéfiable seulement à -20°, ne quitte plus sa solution par simple échauffement

et la distillation des solutions offre des particularités sur lesquelles je reviendrai.

III. — Chaleur de formation a l'état dissous.

Pour mesurer cette quantité, je suis parti de la réaction qui transforme l'aldéhyde formique en hexaméthylène-amine :

$$6CH^2O + 4AzH^3 = C^6H^{12}Az^4 + 6H^2O.$$

Comme j'ai déterminé la chaleur de formation de l'hexaméthylène-amine d'après sa chaleur de combustion, il n'y a qu'à mesurer la chaleur dégagée dans la réaction de l'ammoniaque sur l'aldéhyde formique. Mais ici se présente une difficulté, car cette réaction est lente, progressive et, comme telle, peu propice à une mesure totale.

Pour tourner cette difficulté, j'ai arrêté la réaction au bout d'un temps favorable, par l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique de même concentration que l'ammoniaque, c'est-à-dire capable de saturer à la fois l'ammoniaque qui n'a pas encore réagi et l'hexaméthylène-amine formée. En opérant au bout de quelques minutes, il suffit que la dose d'acide soit égale à la moitié du volume d'ammoniaque susceptible d'entrer dans une réaction totale avec l'aldéhyde formique.

Je suppose que, dans la première période, la quantité de chaleur A mesurée est proportionnelle à la dose d'ammoniaque combinée à l'aldéhyde et que, dans la seconde, la quantité B observée après l'addition de l'acide est la somme des effets dus à l'action de l'acide sur l'ammoniaque encore libre et sur l'hexaméthylène-amine formée. L'aldéhyde formique non combiné n'intervient pas; je me suis assuré, en effet, qu'il n'agit pas, au moins d'une façon instantanée, sur l'hexaméthylène-amine, l'acide chlorhydrique et le chlorhydrate d'ammoniaque.

La quantité de chaleur B permet de déterminer la dose

d'ammoniaque encore libre. Pour cela, partons d'une molécule d'ammoniaque et supposons qu'au moment de l'addition d'une demi-molécule d'HCl il y ait x (en fraction de molécule) d'ammoniaque libre, c'est-à-dire $1 - x$ d'ammoniaque ayant réagi pour donner $\frac{1-x}{4}$ molécule d'hexaméthylène-amine. L'acide s'unit à la fois à l'ammoniaque non transformée et à l'hexaméthylène-amine; il y a ainsi $x + \frac{1-x}{4} = \frac{1+3x}{4}$ d'acide employé; le reste, soit $\frac{1}{2} - \frac{1+3x}{4} = \frac{1-3x}{4}$ réagit sur autant de sel monoacide $C^6H^{12}Az^4,HCl$ en donnant un dégagement de chaleur, d'ailleurs très petit, et dont on tient compte en le supposant proportionnel à sa quantité. J'ai d'ailleurs eu le soin de mesurer exprès, dans des conditions de dilution et de température voisines de celles de l'expérience, les chaleurs dégagées dans l'action de l'acide sur l'hexaméthylène-amine. J'ai trouvé des nombres plus faibles qu'à la dilution totale de 4^{lit}, ainsi que je l'ai indiqué plus haut; soit :

$C^6H^{12}Az^4$ diss. + HCl diss. = $C^6H^{12}Az^4$, HCl diss. . . . . + 1860^{cal}
$C^6H^{12}Az^4$,HCl diss. + HCl diss. = $C^6H^{12}Az^4$,2HCl diss. + 76^{cal}

On sait d'ailleurs que

AzH^3 diss. + HCl diss. = AzH^4Cl diss. . . . . +12450^{cal}

et que cette quantité ne varie pas avec la température, ni avec la dilution, ce qui m'a dispensé d'expériences spéciales.

Puisqu'il y a en solution $xAzH^3$ combiné à xHCl, $\frac{1-x}{4}$ $C^6H^{12}Az^4$ combiné à $\frac{1-x}{4}$ HCl, et enfin $\frac{1-3x}{4}$ HCl qui réagissent sur autant de sel neutre, on peut écrire

$$B = x \times 12450 + \frac{1-x}{4}1860 + \frac{1-3x}{4}76$$

d'où

$$x = \frac{B - 484}{11928};$$

et, par suite, la quantité de chaleur Q dégagée par une molécule AzH^3, soit $\frac{A}{1 - x}$, se trouve connue.

Voici les résultats obtenus en ajoutant 1 molécule $AzH^3 (= 2^{lit})$ à des quantités variables de $CH^2O (1^{mol} = 1^{lit})$

	Mol. CH^2O.	Durée de la réaction.	A.	B.	x.	Q.
		min	cal	cal		Cal
I	3,0	8	15948	900	0,0349	16,51
II	1,5	11	13003	3121	0,2210	16,69
III	1,5	12	13234	2867	0,1998	16,53
IV	2,0	10	15349	1495	0,0847	16,76

Soit, en moyenne, $Q = 16^{Cal},6$ par molécule.

Une cinquième expérience a été faite avec molécules égales d'aldéhyde et d'ammoniaque, c'est-à-dire avec un excès d'ammoniaque, ce qui a nécessité l'emploi de plus d'HCl pour arrêter la réaction; l'expérience fut faite avec 300^{cc} d'$AzH^3 (1^{mol} = 2^{lit})$ et 150^{cc} de $CH^2O (1^{mol} = 1^{lit})$: au bout de douze minutes, on eut un dégagement de $1330^{cal},9$; à ce moment l'addition de 200^{cc} d'$HCl (1^{mol} = 2^{lit})$ provoqua un nouveau dégagement de $908^{cal},5$. Observons tout de suite que les 150^{cc} d'aldéhyde normal exigent seulement 200^{cc} d'AzH^3 $\frac{1}{2}$ normale; le premier effet de l'acide a donc été de saturer d'abord les 100^{cc} d'ammoniaque excédente, ce qui a dégagé $\frac{12450}{20} = 622^{cal},5$. En soustrayant cette quantité de $908^{cal},5$, il nous reste 286^{cal} comme correspondant à B et nous retombons dans les cas précédents II et III avec les nombres suivants rapportés à une molécule d'AzH^3 :

	A.	B.	x.	Q.
V............	13309^{cal}	2860^{cal}	0,1991	$16^{cal},6$;

c'est-à-dire qu'on retrouve exactement la moyenne des quatre autres expériences.

J'insiste sur ce point que les calculs, faits dans l'hypothèse d'une réaction unique entre les corps réagissants, conduisent à des résultats très concordants malgré l'inégal degré de la réaction au moment de son arrêt et malgré l'emploi de doses variables de 2 à $6AzH^3$ pour $6CH^2O$.

On a donc

$$6CH^2O \text{ diss.} + 4AzH^3 \text{ diss.} = C^6H^{12}Az^4 \text{ diss.} + 6H^2O \text{ liq.} \quad +66^{Cal},4.$$

En prenant $C^6 + H^{12} + Az^4 = C^6H^{12}Az^4$ diss. $-21^{Cal},9$ et donnant à l'ammoniaque et à l'eau leurs chaleurs de formation connues 21^{Cal} et 69^{Cal}, on trouve

$$C + H^2 + O = CH^2O \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +40^{Cal},3$$

En prenant pour l'hexaméthylène-amine sa chaleur de formation $-21^{Cal},3$, tirée de la combustion du dinitrate, on trouve

$$C + H^2 + O = CH^2O \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +40^{Cal},4$$

valeur que j'adopterai.

On verra plus loin comment l'étude du paraformaldéhyde vient sensiblement confirmer ce chiffre, dont l'exactitude, liée aux chaleurs de combustion de l'hexaméthylène-amine et de son dinitrate, ne saurait être absolue.

J'avais espéré pouvoir déduire la chaleur de formation de CH^2O dissous, de la chaleur dégagée dans l'action de l'acide chlorhydrique au tiers sur la dinitrosopentaméthylènetétramine de Griess.

Cette réaction s'effectue assez facilement dans le calorimètre, mais elle ne donne pas de valeurs très constantes.

J'ai trouvé pour la réaction

$$(CH^2)^5(AzO)^2Az^4 \text{ sol.} + 2HCl \text{ diss.} + 3H^2O \text{ liq.} = 5CH^2O \text{ diss.} + 2AzH^4Cl \text{ diss.} + 2Az^2 \text{ gaz.}$$

des dégagements de chaleur qui ont oscillé entre 116^{Cal} et 120^{Cal}, moyenne 118^{Cal}, alors que le calcul, fait en tenant compte de la dilution de l'acide (HCl 10 p. 100), exigerait $118^{Cal},8$, nombre très rapproché des valeurs expérimentales. Mais je considère plutôt ce résultat comme une vérification que comme une expérience fondamentale.

Vitesse de formation de l'hexaméthylène-amine. — Si l'on considère le Tableau donné plus haut au point de vue de la dose d'ammoniaque libre, on voit que sur 1 molécule mise en présence de doses variables d'aldéhyde, la quantité transformée dans le même temps croît avec la quantité d'aldéhyde. Toutefois, je ne retiendrai que les expériences faites avec les quantités moléculaires équivalentes, soit $1 AzH^3$ pour $1,5 CH^2O$.

Comme on mesure à chaque minute l'élévation de température, il est très facile de se rendre compte de la marche de la réaction; les deux expériences II et III ont donné pour chaque minute des résultats presque identiques.

Je rapporte ici les nombres relatifs à l'expérience III; à côté, j'ai mis les chiffres calculés d'après l'hypothèse d'une réaction simple entre les deux produits et en supposant, comme on l'admet généralement, l'action proportionnelle aux masses non transformées :

Temps en minutes.	Quantité transformée pour 100.		Temps en minutes.	Quantité transformée pour 100.	
	Trouvé.	Calculé.		Trouvé.	Calculé.
1.....	35,8	25,0	7.....	69,5	70,0
2.....	43,8	40,0	8.....	72,55	72,7
3.....	51,1	50,0	9.....	75,0	75,0
4.....	56,6	57,1	10.....	77,0	76,9
5.....	61,75	62,5	11.....	78,8	78,6
6.....	66,5	66,7	12.....	80,0	80,0

Dès la troisième minute, les écarts entre le calcul et l'expérience n'atteignent plus que $\frac{1}{100}$ et vers la fin à peine $\frac{1}{500}$. Quant au calcul, il est basé sur l'équation

$$(1) \qquad dx = K(1 - x)^2 dt,$$

où dx est la dose qui se transforme pendant l'intervalle dt, au moment où il y a déjà x de matière combinée; la masse initiale de chaque corps étant 1, il reste $1 - x$ de chaque substance active.

De cette équation on tire, après intégration et détermination des constantes :

$$(2) \qquad \frac{x}{1 - x} = Kt;$$

$$(3) \qquad x = \frac{Kt}{1 + Kt} = \frac{t}{\frac{1}{K} + t}.$$

Connaissant à une minute quelconque la dose x formée, on a K; en portant sa valeur dans (3), on a x à chaque instant t. Ainsi, la minute 9 donne

$$K = \frac{0,75}{(1 - 0,75)9} = \frac{1}{3},$$

d'où

$$x = \frac{t}{3 + t}.$$

C'est d'après cette formule qu'a été calculée la seconde colonne. Le désaccord aux premières minutes provient d'une cause inconnue; peut-être la réaction n'est-elle pas celle indiquée. Mais l'enseignement qui découle de la formule $x = \frac{t}{3 + t}$ est surtout que, théoriquement, la réaction serait interminable; c'est la justification de la méthode que j'ai suivie : la terminer par une action instantanée en formant des sels; c'est aussi la justification de la nécessité d'attendre au moins vingt-quatre heures quand

on titre l'aldéhyde par l'ammoniaque. En supposant que le calcul ci-dessus soit applicable aux minutes suivantes, on trouve qu'au bout de

h		pour 100		
1	il y a.......	95,2	de CH^2O	combinés.
2h 27′	»	98,0	»	»
5	»	99,0	»	»
10	»	99,5	»	»
24	»	99,8	»	»

Au bout de vingt-quatre heures, on peut en réalité considérer la réaction comme terminée, du moins dans les conditions de dilution données, car il est probable que cette réaction est plus rapide quand on met un excès d'ammoniaque, bien que l'expérience montre que c'est l'excès d'aldéhyde formique qui influe le plus.

Malheureusement, si l'on fait le calcul avec le cas des proportions non équivalentes, K (dans l'équation appropriée) n'est plus une constante. Il semble donc que la régularité observée dans le cas des proportions équivalentes soit fortuite ; j'ai cru néanmoins devoir la signaler.

IV. — Action de la potasse.

De la dilution des solutions concentrées. — Il était intéressant de vérifier si des particularités thermochimiques étaient corrélatives des particularités cryoscopiques observées lors de la dilution des solutions concentrées et à quelle variation d'énergie correspond la transformation en molécules simples des polymères qui s'y trouvent. Là encore, l'aldéhyde formique réservait des surprises.

La dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique présente ce phénomène singulier : dégagement instantané de chaleur, suivi d'un refroidissement lent ; la chute de température atteint à l'origine 10, 20 et 30 fois la valeur d'un refroidissement normal et s'atténue graduel-

lement, tout en étant fort longtemps plus grande. On ne peut ici mesurer que la première phase ; du moins, on peut lire le point maximum atteint par le thermomètre, mais il est probable que déjà les causes du refroidissement ont pu agir en sens inverse. Quant à la seconde phase, la lenteur de la transformation tendant à l'équilibre ne permet pas de la suivre au calorimètre. Voici deux mesures se rapportant à la première phase :

$CH^2O(1^{mol} = 0^{lit},1)$ + eau $0^{lit},9$ dégage aussitôt..... $0^{Cal},45$
$CH^2O(1^{mol} = 0^{lit},1)$ + eau $0^{lit},4$ dégage aussitôt..... $0^{Cal},33$

Une solution concentrée que l'on dilue perd donc instantanément de l'énergie et d'autant plus que la dilution est plus forte ; elle en récupère ensuite, mais on ne peut pas directement évaluer le rapport de ces deux actions opposées. L'action de la potasse permet de résoudre le problème.

Action de la potasse. — Cette action, à partir des corps dissous, ne donne pas de combinaison définie, mais elle est très intéressante, car elle permet d'établir que des solutions d'aldéhyde formique dont la teneur varie entre 1,5 et 30 pour 100 possèdent une chaleur de formation très voisine, si elles sont faites depuis un temps suffisant. Les équilibres déterminés par la potasse agissant sur l'aldéhyde formique concentré ou dilué sont instantanés et ne sont pas suivis de phénomènes thermiques appréciables.

Voici un Tableau des résultats obtenus avec des solutions diluées de 1,5 à 6 pour 100 faites depuis plusieurs jours :

1.	$CH^2O(1^{mol} = 0^{lit},5)$ + KOH $(1^{mol} = 0^{lit},5)$	dégage (¹).	$3^{Cal},10$
2.	$CH^2O(1 = 1\ )$ + KOH $(1 = 1\ )$	»	2,54

(¹) A partir de la concentration $KOH + 15H^2O$, la chaleur de dilution de la potasse est presque nulle. Il n'y a donc pas à tenir compte ici de la plus ou moins grande concentration de l'alcali.

3.	$2CH^2O(1^{mol} = 1^{lit})$ + KOH $(1^{mol} = 1^{lit})$	» ..	$3^{Cal},85$	
4.	$CH^2O(1 = 2)$ + KOH $(1 = 2)$	» ..	1,97	
5.	$(CH^2O + KOH)(1 = 4)$ + KOH $(1 = 2)$	» ..	0,45	
6.	$(CH^2O + 2KOH)(1 = 6)$ + $CH^2O(1 = 2)$	» ..	1,55	

4 + 5 + 6, total = 3,97 = 2 × 1,98

			Total.
4′.	$CH^2O(1^{mol} = 2^{lit})$ + $KOH(1^{mol} = 2^{lit})$.	$1^{Cal},94$	$= 3^{Cal},97$
5′.	$(CH^2O + KOH)$(total = 4) + $CH^2O(1 = 2)$.	0,74	soit
6′.	$(2CH^2O + KOH)$(total = 6) + $KOH(1 = 2)$.	1,29	2 × 1,98

Ces résultats, conformes à ceux que M. Berthelot a trouvés pour l'aldéhyde ordinaire, montrent que la chaleur dégagée diminue au fur et à mesure de la dilution et qu'un excès ou d'aldéhyde ou de potasse l'augmente, l'aldéhyde agissant ici plus énergiquement que la potasse. Quant à la valeur absolue des chiffres, elle est faible, la moitié de celle obtenue avec l'aldéhyde éthylique.

La dilution de ces solutions absorbe de la chaleur et d'autant plus que la concentration primitive est plus grande. Ainsi :

La solution 1 portée à 12^{lit} absorbe............... $2^{Cal},08$
» 2 » » » .... $1^{Cal},49$

On en déduit pour chaleur de réaction à la dilution totale de 12^{lit} : $3,10 - 2,08 = 1^{Cal},02$ d'une part, et

$$2,54 - 1,49 = 1^{Cal},05,$$

d'autre part. Il y a concordance.

Si l'on emploie des solutions concentrées d'aldéhyde, telles que 1 mol. = $0^{lit},1$ (30 pour 100) et que le volume final soit comme dans les expériences 1 ou 2, on a :

7. CH^2O $(1^{mol} = 0^{lit},1)$ + KOH $(1^{mol} = 0^{lit},9)$ dégage. $3^{Cal},13$
8. CH^2O $(1^{mol} = 0^{lit},1)$ + KOH $(1^{mol} = 1^{lit},9)$ dégage. $2^{Cal},61$

De plus, les dilutions de 7 et 8 au volume total de 12^{lit} absorbent respectivement $2^{Cal},11$ et $1^{Cal},58$.

Tous ces chiffres sont sensiblement identiques à ceux que fournit l'aldéhyde dilué à l'avance. Si l'on admet que l'état final dans les deux groupes d'expériences soit le même, en raison de l'instantanéité des dégagements de chaleur d'une part et en raison de l'égalité des absorptions par dilution des solutions alcalines d'autre part, on est en droit de conclure que l'état initial était le même au point de vue de l'énergie des corps mis en réaction : donc l'énergie des solutions de concentration $0^{lit},1$, $0^{lit},5$ et 1^{lit} est la même. Par conséquent, l'énergie récupérée lors du refroidissement par dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique est égale à celle perdue au moment de la dilution, et cela pour des solutions dont le titre varie entre des limites assez larges.

L'étude thermochimique des solutions d'aldéhyde formique montre donc, conformément aux expériences cryoscopiques, que la solution concentrée amenée à un état de dilution plus avancé n'atteint pas instantanément son équilibre définitif. Mais on voit que les expériences cryoscopiques ont été faites au moment où les solutions se trouvaient en voie de refroidissement par une cause *interne*. Quelle est l'influence de ce refroidissement sur la grandeur de l'abaissement? Il est probable que l'abaissement observé est plus grand encore que l'abaissement réel, et, par suite, que le poids moléculaire réel au moment de la détermination est plus grand que celui que l'on trouve.

La calorimétrie montre ce fait important de plus : l'énergie de la solution concentrée est la même que celle de la solution diluée si on la mesure quelque temps après la dilution. On verra comment l'étude du paraformaldéhyde concilie ces faits.

Transformation lente des solutions alcalines. — Les solutions alcalines ainsi obtenues ne sont pas en équilibre définitif. En effet, si l'on dilue une solution un peu con-

centrée vingt-quatre heures après le mélange, on observe une absorption de chaleur moindre qu'en la diluant aussitôt après l'action de la potasse. La solution 7, portée aussitôt à 12^{lit}, avait absorbé $2^{Cal},11$; le lendemain, elle n'a plus absorbé que $1^{Cal},73$. Ceci est dû à ce que l'aldéhyde se transforme en formiate et alcool méthylique

$$2CH^2O + KOH = CHKO^2 + CH^4O;$$

réaction fortement exothermique. Sous la forme

$$2CH^2O + H^2O = CH^2O^2 + CH^4O,$$

elle dégage, les corps étant dissous, $16^{Cal},2$. Il faut y ajouter, dans l'expérience réelle, la différence des chaleurs dégagées par l'action de l'acide formique sur la potasse, soit $13^{Cal},4$, et de l'aldéhyde sur la même base, cette dernière valeur étant variable avec la dilution.

J'ai longtemps suivi, pas à pas, cette transformation par un titrage alcalimétrique, espérant qu'en raison de sa simplicité elle se prêterait à une des expressions mathématiques connues, mais je n'ai pu trouver aucune relation simple. On observe seulement les grandes lignes suivantes : transformation se ralentissant beaucoup plus vite que d'après les doses de masses actives, très rapide en solution concentrée, très lente en solution diluée, activée par un excès d'un des corps. Exemples :

Composition.	Dilution totale.	Temps en heures.	Aldéhyde transformé (en mol.)
$CH^2O + KOH$........	1 lit	42	0,395
»	1	70	0,525
»	1	97	0,605
»	1	527	0,912
»	1	1080	0,970

Composition.	Dilution totale.	Temps en heures.	Aldéhyde transformé (en mol.)
	lit		
$CH^2O + KOH$........	2	42,5	0,282
»	2	66	0,388
»	2	96	0,460
»	2	978	0,904
$2CH^2O + KOH$......	2	41,5	0,388
»	2	65	0,534
»	2	94,5	0,662
»	2	141,5	0,804
$CH^2O + KOH$........	12	1056	0,190

Il faut déduire de ce Tableau le résultat pratique suivant : dans l'action de l'aldéhyde sur la potasse, même aux plus fortes concentrations, l'influence de la réaction lente ultérieure peut être négligée pendant les quelques minutes nécessaires pour atteindre l'équilibre dû à l'action immédiate proprement dite.

Legler (1) a proposé autrefois de doser l'aldéhyde formique d'après la quantité de potasse qu'il consomme. La réaction, faite à la température ordinaire, n'atteindrait pas sa limite, on l'achève à 80°. Il faut éviter de chauffer au début, sinon le liquide se colore en jaune, en même temps qu'il se fait le méthylénitane de Boutlerow (formose de Lœw). Cette réaction ne se produit pas à froid aux dilutions que j'ai employées, et l'on n'a pas à craindre les polymérisations ou résinifications que M. Berthelot a observées avec l'aldéhyde ordinaire. En admettant que ce méthylénitane ait une chaleur de formation voisine de celle des sucres (300^{Cal},4 pour C^6), sa production est fortement exothermique, ainsi que M. Berthelot l'a fait ob-

(1) *Berichte*, t. XVI, p. 1333.

server dernièrement :

$$6CH^2O \text{ diss.} = C^6H^{12}O^6 \text{ diss.} \ldots\ldots \quad +58^{Cal}$$

V. — Polymères.

Trioxyméthylène $(CH^2O)^n$. — Ce corps a été défini plus haut. Le produit que j'ai utilisé fondait à 171° et provenait de la polymérisation d'une solution concentrée par l'acide sulfurique. Après m'être assuré qu'il répondait à la composition CH^2O, je l'ai brûlé dans la bombe calorimétrique; il a dégagé par gramme :

$4091^{cal},76$; $4104^{cal},01$ et $4091^{cal},87$; en moyenne $4095^{cal},88$,

soit, pour un poids $CH^2O = 30^{gr}$:

Chaleur de combustion à vol. et à press. const........ $122^{Cal},9$

et pour chaleur de formation :

$$n(C + H^2 + O) = (CH^2O)^n \text{ trioxyméthylène} \ldots \quad + n \times 40^{Cal},40$$

La chaleur de combustion du produit de polymérisation de l'aldéhyde formique liquide m'a conduit au même chiffre.

Le trioxyméthylène, bouilli avec de l'eau, ne se dissout pas lorsqu'il est sec et anhydre, ni instantanément, ni même après plusieurs heures; il faut employer des tubes scellés et une température de 130°. Sa transformation en aldéhyde dissous est isotherme, puisque la chaleur de formation de ce dernier est aussi $40^{Cal},4$. Mais la solution, dès cette température de 130° et surtout à température plus élevée, peut subir des dédoublements singuliers que j'étudie dans un autre paragraphe. La transformation de l'aldéhyde gazeux en polymère trioxyméthylène se chiffre par un dégagement de chaleur de 15^{Cal} :

$$n(CH^2O) \text{ gaz.} = (CH^2O)^n \text{ trioxyméthylène} \ldots\ldots \quad + n \times 15^{Cal}$$

Ce chiffre considérable explique la formation si facile du polymère. La même observation s'applique à l'aldéhyde liquide; si l'on supposait la chaleur de liquéfaction de ce gaz égale à celle de l'aldéhyde éthylique, soit 6^{Cal}, l'on aurait

$$n(CH^2O) \text{ liquide} = (CH^2O)^n \text{ trioxym} \ldots\ldots + n \times 9^{Cal}.$$

Paraformaldéhyde $(CH^2O)^x H^2O$. — J'ai indiqué plus haut que Lösekann avait donné au paraformaldéhyde la formule $(CH^2O)^6 . H^2O$.

J'ai fait une expérience analogue, mais en soumettant une solution évaporée partiellement au bain-marie à une exsiccation prolongée dans le vide de la machine Carré (2^{mm} de mercure) au-dessus de baryte caustique (1). De temps en temps, la masse était pulvérisée pour favoriser le départ de l'eau dans toutes ses parties. *Au bout de trois mois,* le tout pulvérisé, mélangé et tamisé, contenait encore de l'eau. La composition centésimale répondait à :

	I.	II.
C pour 100.....	36,82	37,03
H pour 100.....	7,09	6,97

alors que les formules CH^2O et $(CH^2O)^8, H^2O$ exigent respectivement :

	CH^2O.	$(CH^2O)^8.H^2O$.
C pour 100.....	40,00	37,20
H pour 100.....	6,66	6,97

Le produit *n'avait* donc *pas été déshydraté* complètement dans ces conditions; il avait conservé sa *solubilité* instantanée dans l'eau et la forte *odeur* de l'aldéhyde.

(1) L'acide sulfurique peut, à la longue, donner de l'acide sulfureux qui polymérise en partie le produit sous forme insoluble, sans doute du trioxyméthylène.

La combustion du paraformaldéhyde $(CH^2O)^8.H^2O$ a donné par gramme :

$3759^{cal},8$; $3743^{cal},6$; $3739^{cal},8$; moyenne $3747^{cal},8$;

soit, pour $32^{gr},50$ d'hydrate contenant $CH^2O = 30^{gr}$:

Chaleur de combustion à vol. et à press. const........ $120^{Cal},8$

d'où

$$C + H^2 + O = CH^2O \text{ paraformaldéhyde} \ldots\ldots + 42^{Cal},5$$

La formule $(CH^2O)^8,H^2O$ ne prétend nullement exprimer la constitution ou la condensation moléculaire du produit obtenu; elle est l'expression de la composition de celui-ci et représente, avant tout, qu'il est hydraté. Le paraformaldéhyde n'est probablement qu'un des termes de déshydratation de l'aldéhyde hydraté CH^2O,H^2O ou glycol méthylénique $CH^2(OH)^2$:

$$x CH^2(OH)^2 = (CH^2O)^x, H^2O + (x-1)H^2O.$$

Si l'on voulait faire des rapprochements, on ne saurait mieux comparer le paraformaldéhyde qu'aux alcools polyéthyléniques. Rapprochant l'aldéhyde hydraté du glycol lui-même, on aurait toute une série de termes représentés par des schémas analogues :

Série du glycol.	Série du glycol méthylénique.
$OH.C^2H^4.OH$,	$OH.CH^2.OH$,
$OH.C^2H^4.O.C^2H^4.OH$,	$OH.CH^2.O.CH^2.OH$,
$OH.C^2H^4.O.C^2H^4.O.C^2H^4.OH$,	$OH.CH^2.O.CH^2.O.CH^2.OH$,
...............................,	...............................,
$OH.(C^2H^4O)^n.C^2H^4.OH$,	$OH.(CH^2O)^n.CH^2.OH$.

La différence résiderait dans la facilité beaucoup plus grande de déshydratation des dérivés méthyléniques.

L'hydrate fondamental et les premiers termes de déshydratation seraient très solubles et se déshydrateraient par

simple concentration ; les nouveaux termes, plus condensés, moins solubles, se déposeraient au delà d'une certaine concentration et même, une fois isolés de la solution mère, continueraient à perdre de l'eau, mais sans devenir anhydres et conservant toujours leur solubilité. Ceci est en accord avec l'expérience et avec les données thermochimiques, car la transformation du paraformaldéhyde en trioxyméthylène absorberait $42,5 - 40,4 = 2^{Cal},1$; on voit ici pourquoi c'est le paraformaldéhyde qui prend naissance et non le trioxyméthylène ; celui-ci n'apparaît qu'en présence des déshydratants comme l'acide sulfurique ou par l'application d'une température élevée.

En réalité, on pourrait dire qu'il y a une série de paraformaldéhydes, ce mot désignant les termes $(CH^2O)^x H^2O$, en général.

Je crois devoir ici rappeler que l'on dit souvent, en parlant du dépôt qui se forme dans les solutions concentrées ou du résidu qu'elles abandonnent lorsqu'on les évapore : « Il se dépose du trioxyméthylène ». Si le produit a l'aspect du trioxyméthylène, il en diffère toujours par sa solubilité et sa composition ; l'expression est inexacte ; il se fait un paraformaldéhyde.

Chaleur de formation de CH^2O *dissous d'après celle du paraformaldéhyde.* — Comme conséquence de la chaleur de formation du paraformaldéhyde, on a :

$\frac{1}{8}$ paraformaldéhyde $(CH^2O)^8 H^2O$ + eau = CH^2O diss.. $-2^{Cal},1$

Inversement, si l'on connaît la chaleur de dissolution du paraformaldéhyde, on a les données nécessaires pour évaluer la chaleur de formation de l'aldéhyde dissous et contrôler la valeur déjà trouvée. C'est ce que j'ai fait, mais en employant le même artifice que dans l'étude de la dilution des solutions concentrées, car, si le paraformaldéhyde finement pulvérisé abaisse nettement la température du dissolvant, ce phénomène est lent et pro-

gressif; au contraire, la potasse donne une dissolution presque instantanée. Il n'y a qu'à tenir compte de son action propre d'après les données antérieures. J'ai trouvé :

CH^2O (paraf.)	+ KOH (1 molécule = 1^{lit}) dégage.......		$+0^{Cal},57$
»	+ KOH (1 molécule = 2^{lit}) dégage.......		$+0,12$
»	+ KOH (1 molécule = 4^{lit}) dégage.......		$-0,41$

D'où, pour chaleur de dissolution, respectivement, dans chacune de ces expériences :

$$-3^{Cal},10+0,57=-2^{Cal},53$$
$$-2,,7+0,12=-2,45$$
$$-1,98-0,41=-2,39;\ \text{en moyenne}\ -2^{Cal},45$$

et, par conséquent, pour chaleur de formation de l'aldéhyde dissous, d'après ces données :

$$42^{Cal},5-2^{Cal},45=40^{Cal},05,$$

chiffre fort voisin de celui adopté auparavant, $40^{Cal},4$.

VI. — Nature des solutions d'aldéhyde formique.

Il me semble que l'ensemble expérimental qui vient d'être exposé permet d'expliquer plus nettement les propriétés générales de l'aldéhyde formique, principalement celles si curieuses de ses solutions. Ces solutions peuvent être partagées en deux grands groupes :

1° Celles qui constituent de véritables dissolutions d'un gaz comparables à celles de CO^2 d'AzH^3 dans l'eau; c'est le cas des solutions chloroformiques et benzéniques dont il a été déjà parlé; chauffées, ces solutions perdent leur gaz, mais le phénomène se complique de la polymérisation soit du gaz encore dissous, soit du gaz dégagé, en vertu de la grandeur énorme de la chaleur de polymérisation de ce gaz, 15^{Cal}, nombre qui surpasse vraisemblablement de beaucoup sa chaleur de dissolution dans les liquides mentionnés;

2° Celles qui constituent de véritables combinaisons comparables à celles de HCl, HBr, HI dans l'eau; c'est le cas des solutions de CH^2O dans les alcools méthylique, éthylique et dans l'eau. Ces solutions chauffées n'abandonnent pas de gaz. Le fait d'une combinaison est très facile à constater avec l'alcool méthylique : cet alcool, saturé à basse température de gaz CH^2O, n'entre plus en ébullition que vers 92°, à 26° plus haut que son point d'ébullition normal. Cette solution ne constitue pas cependant un système en équilibre; quelques gouttes d'un acide y produisent une élévation de température très grande, due à la formation de méthylal, en vertu de la réaction suivante :

$$CH^2O + 2CH^4O = CH^2(OCH^3)^2 + H^2O,$$

laquelle dégage $28^{Cal},8$ en supposant que CH^2O se dissolve dans CH^4O avec la même chaleur que dans l'eau.

J'insisterai davantage sur la solution aqueuse :

1° L'élévation de température n'en chasse pas le gaz en raison de la grandeur de la chaleur de dissolution. Il y a combinaison et formation d'hydrates que j'ai pu isoler des solutions à 30 pour 100, refroidies énergiquement vers — 40°; on voit se former de grands cristaux étoilés qui envahissent tout le liquide; séparés de l'eau-mère, ils fondent entre — 30° et — 25°, et leur composition se rapproche de $CH^2O, 3H^2O$.

2° L'ébullition de la solution fait d'abord passer un liquide moins riche que la liqueur à distiller, de sorte que la concentration s'effectue dans le vase distillatoire; la température d'ébullition commence au-dessous de 100° et s'élève continuellement; si l'on pousse cette distillation assez loin, il arrive un moment où le résidu se prend en une masse blanche de consistance plus ou moins épaisse; cette masse est soluble dans l'eau chaude : c'est un paraformaldéhyde qui prend naissance en raison de sa

prépondérance thermique sur le corps anhydre. Toutefois, si l'on chauffe énergiquement, on détruit les paraformaldéhydes avec production abondante de gaz CH^2O.

3° Pour expliquer les phénomènes thermiques et cryoscopiques qui se produisent par la dilution des solutions concentrées, il suffit d'admettre que ces dernières contiennent à la fois une certaine quantité d'aldéhyde simple CH^2O ou de son hydrate et le reste sous forme de polymères solubles (premiers termes des paraformaldéhydes). Les quantités respectives de ces deux corps sont déterminées par la concentration de la solution : l'augmentation de cette concentration transforme une certaine dose d'aldéhyde simple en polymères ; ceux-ci, eux-mêmes, au delà d'une certaine concentration, peuvent se déshydrater davantage et donner naissance à des termes nouveaux, moins solubles, qui se précipitent. L'application d'une chaleur modérée peut faire rentrer en dissolution les paraformaldéhydes qui se sont déposés, parce qu'ils sont plus solubles à chaud qu'à froid, ou que la chaleur favorise leur dépolymérisation et en diminue la quantité ; en tous cas, le dépôt réapparaît par le refroidissement.

Inversement, la dilution d'une solution concentrée aura un double effet : premièrement, la dilution de la dose d'aldéhyde simple CH^2O qui s'y trouve contenue, phénomène instantané puisque la molécule reste simple et auquel on peut rapporter le dégagement de chaleur instantané observé, phénomène comparable à la dilution d'une solution concentrée d'HCl ; deuxièmement, la dilution du paraformaldéhyde soluble avec retour lent aux molécules simples CH^2O, phénomène qui absorbe de la chaleur, mais n'en absorbe que graduellement, à mesure que s'opère la transformation. L'absorption de chaleur par la dissolution du paraformaldéhyde ultime est un fait expérimental qu'il est permis d'étendre aux termes précédents.

Les proportions respectives d'aldéhyde simple et de polymère hydraté qui existent ainsi dans une solution se limitent donc réciproquement et de telle sorte que le dégagement de chaleur qui se produit d'abord par dilution est ensuite compensé par la transformation des paraformaldéhydes : la solution conserve la même énergie. A un certain terme, vers 1-2 pour 100, la dilution ne produit plus d'effet thermique appréciable; la cryoscopie montre alors qu'il n'y a plus que des molécules simples, sans polymères; la grande dilution des premières, l'absence des seconds suffisent à expliquer la nullité dans les deux sens de l'effet thermique dû à l'augmentation de la dilution; le phénomène devient encore comparable à la dilution d'une solution étendue de HCl.

VIII. — Action de l'eau a haute température : Application au role de l'aldéhyde formique dans les plantes vertes.

Les solutions aqueuses d'aldéhyde formique, pas plus que les solutions alcooliques, ne constituent des systèmes arrivés à leur maximum de perte d'énergie, ainsi que cela résulte de l'étude de l'action de la chaleur sur ces solutions. C'est en voulant obtenir une solution d'aldéhyde formique par dissolution du trioxyméthylène dans l'eau que j'ai été conduit à cette étude. Boutlerow (*loc. cit.*) avait indiqué que le dioxyméthylène, chauffé avec de l'eau au-dessus de 100° pendant plusieurs heures, se dissolvait complètement; Tollens [1] constata la même propriété; j'ai refait cette expérience en chauffant à 130°-140°, en tube scellé, le trioxyméthylène pur avec son poids d'eau. Le tube, ouvert après six heures, renfermait sous pression un gaz contenant une forte dose de CO^2; la liqueur du tube possédait une réaction très acide et n'avait pas précisément l'odeur des solutions d'aldéhyde

(1) *Berichte*, t. XIX, p. 2133; t. XXI, t. 1566.

formique, mais une odeur éthérée rappelant celle du formal diméthylique ou de l'éther méthylformique. Ce résultat montrait que la température soutenue à laquelle j'avais eu recours pour effectuer la dissolution avait provoqué une modification inattendue.

Pour exagérer ce phénomène, j'effectuai trois chauffes consécutives de chacune six heures à 200°, en opérant sur 5gr de trioxyméthylène et 5gr d'eau. Après chaque chauffe, le tube scellé était ouvert sous le mercure pour recueillir les gaz formés et les analyser; on prenait aussi le titre d'acidité de la liqueur, évalué en acide formique par centimètre cube. Le Tableau suivant résume ces résultats, rapportés chaque fois à 10gr de liquide :

	CO^2.	CO.	O.	Acidité.
	cc	cc		gr
Après six heures...........	146	4	disparu	0,106
» six nouvelles heures...	314	10	intégra-	0,1236
» six autres heures....	240	15	lement	0,115
Totaux..........	700	29		

La nature de l'acide formique a été établie au moyen de la liqueur résultant de la chauffe de 10gr de trioxyméthylène avec 15gr d'eau à 200° pendant six heures. L'acidité par centimètre cube était, en acide formique, de 0gr,09; c'est une richesse suffisante pour que l'addition d'une solution saturée d'acétate neutre de plomb détermine une prise en masse du liquide; les cristaux soyeux obtenus (8gr,25), lavés à l'eau et séchés, ont donné les résultats analytiques suivants :

	I.	II.
Substance............	0gr,7208	0gr,8090
Sulfate de plomb......	0gr,7346	0gr,8237

soit, en centièmes:

	Trouvé.	Calculé pour $(CHO^2)^2Pb$.
Pb........	69,59; 69,27	69,66

Comme conséquence de la présence de cet acide formique, la liqueur doit contenir de l'alcool méthylique; c'est ce qu'on vérifie facilement par la transformation en iodure de méthyle; c'est aussi ce que donne à penser l'odeur éthérée du liquide, un commencement de réaction pouvant avoir lieu entre l'alcool méthylique engendré, l'acide formique et l'aldéhyde méthylique. Ces résultats s'interprètent facilement : l'eau peut, seule, réagir sur l'aldéhyde en donnant l'acide et l'alcool correspondants :

(I) $$2CH^2O + H^2O = CH^4O + CH^2O^2.$$

L'acide carbonique provient d'une réaction plus profonde :

(II) $$3CH^2O + H^2O = 2CH^4O + CO^2.$$

Cette équation montre que, par rapport à l'acide formique mesuré, il doit y avoir un excès d'alcool méthylique; j'ai pu le vérifier grossièrement en évaluant l'alcool en iodure de méthyle dans le liquide final des premières expériences; j'ai trouvé $0^{gr},148$ d'alcool méthylique par centimètre cube, alors que l'acide formique n'était que de $0^{gr},115$ exigeant, d'après l'équation (I), seulement $0^{gr},08$ d'alcool. L'excès est donc manifeste, bien que le calcul, d'après l'acide carbonique dégagé, exige une plus forte dose d'alcool. Cet alcool méthylique, croissant avec les départs successifs de CO^2, la légère diminution d'acidité de la liqueur observée à la troisième chauffe doit être due à l'éthérification d'une certaine quantité d'acide formique.

La petite quantité d'oxyde de carbone observée provient, *secondairement*, de l'action de la chaleur sur l'acide formique engendré d'après la première équation. En chauffant à 200°, dans un tube placé à côté des premiers, 3^{gr} de cet acide avec 10^{gr} d'eau, on a obtenu un dégagement de gaz ainsi composé, en centièmes :

CO.....	41,7
O......	12,2
Az......	46,1
CO^2....	zéro

rapport (O et Az) $\frac{12,2}{46,1 + 12,2} = 20,9$ pour 100.

Les rapports de l'azote et de l'oxygène sont exactement ceux de l'air primitivement enfermé dans le tube. L'absorption de l'oxygène dans les expériences avec l'aldéhyde formique est donc due exclusivement à cet aldéhyde. L'absence d'acide carbonique montre que le dédoublement de l'acide formique en $CO^2 + H^2$, qui se fait à 260° d'après les expériences de M. Berthelot, n'est pas la cause de la formation de ce gaz dans les expériences précédentes, et que ce dernier est dû à un dédoublement singulier de l'aldéhyde formique.

Il m'a semblé curieux de constater ces propriétés si particulières de l'aldéhyde formique, propriétés qui le mettent pour ainsi dire à part dans la série des aldéhydes. Autrefois, Tollens [1] avait bien signalé que la magnésie à 130°-220° transforme l'aldéhyde en alcool méthylique et formiate, comme le fait la potasse vis-à-vis des aldéhydes aromatiques ou de quelques aldéhydes d'allures particulières tels que le furfurol. Tischtschenko [2] avait aussi signalé l'action des hydracides comme donnant lieu à la formation de l'acide formique et des éthers de l'alcool méthylique, mais l'action de l'*eau seule* n'avait pas été étudiée, ni surtout la décomposition en acide carbonique et alcool méthylique. La formation de l'oxyde de carbone doit être considérée comme secondaire.

Ces faits me paraissent surtout dignes d'intérêt, si l'on veut se rappeler que l'aldéhyde formique est regardé comme le premier terme de l'assimilation du carbone chez les végétaux chlorophyllés. En supposant que les

---

(1) *Berichte*, t. XIII, p. 917.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. XLI, p. 258.

réactions ci-dessus, faites chimiquement à haute température, se passent physiologiquement dans le végétal à la température ordinaire, on peut en tirer quelques conséquences.

C'est à ajouter à celles qu'on admet pour l'aldéhyde méthylique, une nouvelle transformation de cet aldéhyde, permettant de s'expliquer pourquoi il est introuvable, étant apte à de multiples transformations. On s'explique la présence de l'alcool méthylique et de l'acide formique, fréquents chez beaucoup de végétaux. Par la décomposition en acide carbonique et alcool méthylique, on voit que la présence de ce dernier élément presque universelle dans les feuilles, d'après M. Maquenne, n'est pas forcément corrélative de celle de l'acide formique. Mais la conséquence, sans contredit la plus importante, c'est l'*apport d'un excès d'hydrogène,* avec élimination de l'acide carbonique. En effet, du système $3(C + H^2O)$, on passe au système $CO^2 + 2(C + H^2O + H^2)$, c'est-à-dire que le végétal a retenu, par rapport aux éléments d'un hydrate de carbone, un excès d'hydrogène, fait que l'analyse a montré être constant chez les végétaux. C'est peut-être dans cette réaction qu'il faut chercher la solution du problème posé en ces termes par M. Schlœsing (¹) :

« Ne semble-t-il pas que, pour expliquer l'excès d'hydrogène dans la plante entière, la manière la plus simple est d'admettre qu'au cours des réactions internes entre les corps assimilés, il se produit quelque corps volatil plus riche en oxygène qu'en hydrogène, que la plante élimine. Il est raisonnable de penser que ce corps est simplement de l'acide carbonique : on doit trouver que CO^2 total exhalé l'emporte en volume sur l'oxygène emprunté à l'air fixé. »

Il suffit de supposer que cette élimination de CO^2 suit

(¹) *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. C, p. 1237.

de très près le phénomène assimilateur ou l'accompagne : dès lors, l'action chlorophyllienne se passe partiellement suivant les équations successives :

$$3(CO^2 + H^2O) + H^2O$$
$$= (3CH^2O + H^2O) + 3O^2 = (CO^2 + 2CH^4O) + 3O^2,$$

ou, au total,

$$\underbrace{2CO^2}_{4\text{ vol.}} + 4H^2O = 2CH^4O + \underbrace{3O^2}_{6\text{ vol.}}.$$

Bien que le processus soit celui prévu par M. Schlœsing, on voit qu'en définitive le corps oxygéné volatil, peu riche en hydrogène, est un excès d'oxygène rendu par rapport à l'acide carbonique assimilé. C'est, d'ailleurs, ce que constatèrent MM. Bonnier et Mangin (¹) dans l'étude du phénomène chlorophyllien.

Une conséquence, également importante, c'est que l'alcool méthylique peut n'être pas mis en liberté. Naissant, il doit posséder une aptitude exceptionnelle à la méthylation et s'introduire du même coup dans des molécules plus ou moins complexes. La Chimie a des exemples de cette action méthylante : Plöchl et, après lui, MM. Brochet et Cambier ont montré que l'aldéhyde formique réagit (à chaud) sur les sels ammoniacaux, en les changeant en méthylamines avec dégagement de CO^2; une telle réaction est possible dans les végétaux à méthylamines et peut-être, en s'exerçant sur des corps azotés autres que les sels de l'ammoniaque, donne-t-elle les bases complexes qu'on y rencontre. Bref, les deux modes de décomposition de l'aldéhyde formique que je viens d'étudier permettent de se rendre compte de la présence de l'alcool méthylique, de

(¹) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. C, p. 1303.

l'acide formique et d'un excès d'hydrogène dans les plantes, celui-ci pouvant y entrer par une réaction méthylante.

On peut aller un peu plus loin et expliquer thermochimiquement ces réactions. Par le mot de *naissant,* il faut entendre ici de l'alcool méthylique possédant l'excès d'énergie produit dans les réactions génératrices. Si l'on fait les calculs, on trouve que

I. $2CH^2O$ diss. + H^2O liq.
  = CH^4O diss. + CH^2O^2 diss .... $+ 2 \times 8^{Cal},1$

II. $3CH^2O$ diss. + H^2O liq.
  = $2CH^4O$ diss. + CO^2 gaz............ $+ 3 \times 11^{Cal},8$

On conçoit que, dans ces conditions, l'aldéhyde formique devienne un agent de méthylation plus énergique que l'alcool méthylique employé directement. Pour en donner une idée, si l'on prend l'équation de transformation de l'ammoniaque en triméthylamine, transformation si facilement réalisable avec l'aldéhyde formique, on trouve que

$9CH^2O$ diss. + $2AzH^4Cl$ diss.
  = $3CO^2$ gaz. + $2Az(CH^3)$. HCl diss. + $3H^2O$ liq.

dégage $105^{Cal},9$, soit $52^{Cal},95$ par molécule d'ammoniaque transformée; tandis que la même transformation, à partir de l'alcool méthylique suivant l'équation

$3CH^4O$ diss. + AzH^3Cl diss. = $Az(CH^3)^3$. HCl diss. + $3H^2O$ liq.,

ne dégage que $3^{Cal},6$ (1).

Enfin, l'hypothèse de la formation d'aldéhyde formique

(1) A partir de l'alcool pur liquide et du sel ammoniac solide, on aurait, en supposant que l'eau dissolve le chlorhydrate de triméthylamine, un chiffre un peu plus élevé, 6^{Cal} environ. La chaleur de dissolution du chlorhydrate de triméthylamine est d'ailleurs très faible : $0^{Cal},5$.

à partir de l'acide carbonique, sous l'influence de la lumière solaire, selon l'équation suivante :

$$CO^2 \text{ diss.} + H^2O \text{ liq.} = CH^2O \text{ diss.} + O^2,$$

exige une absorption de $128^{Cal},7$. C'est un chiffre énorme, agrandi par la faible chaleur de formation de CH^2O. Mais cette hypothèse comporte avec elle une conséquence certainement intéressante : c'est que la molécule carbonée possède alors une énergie de réactions susceptible de se dépenser ensuite dans les multiples transformations qu'elle est appelée à subir : formation de sucre, d'alcool méthylique, d'acide formique, de dérivés méthylés, etc., transformations qui seront toutes exothermiques.

J'ai donné ces valeurs au cours des pages précédentes. En un mot, la radiation solaire amène la molécule carbonée au potentiel le plus élevé, de sorte que le végétal n'a plus qu'à profiter de l'énergie accumulée sous forme d'aldéhyde formique, pour former les éléments de ses tissus.

Je ne fais que signaler ces considérations, l'existence de l'aldéhyde formique dans les végétaux, même comme terme de passage, n'étant encore, à l'heure actuelle, qu'une hypothèse séduisante.

VIII. — Action de l'aldéhyde formique sur les sels ammoniacaux.

Action à froid. — Nous avons vu que l'union de l'aldéhyde formique et de l'ammoniaque dans l'état dissous dégage $16^{Cal},6$. Ce nombre est plus grand que celui qui résulte de l'union des acides forts avec la même base. La conséquence directe serait donc que l'aldéhyde formique dût déplacer les acides de leurs sels ammoniacaux. Dans une Communication (¹) faite à la Société chimique

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 163; 1895.

(25 janvier 1895), j'ai signalé le premier une action de ce genre; j'indiquai, incidemment, à propos de l'hydrogénation réelle de l'hexaméthylène-amine, que les acides employés à froid, en quantité équivalente à l'ammoniaque qui forme l'hexaméthylène-amine, ne détruisent l'hexaméthylène-amine que jusqu'à une certaine limite, qui est la même pour les systèmes

$$4AzH^4Cl + 6CH^2O \quad \text{ou} \quad (CH^2)^6Az^4 + 4HCl;$$

en précipitant la base possible par l'iode dissous dans l'iodure de potassium, j'obtins le même poids d'un précipité fusible à 88° auquel, d'après les doses d'iode et d'azote qu'il contenait, j'attribuai provisoirement la formule

$$C^6H^{12}Az^4IH.I^3.3H^2O.$$

Quelques mois plus tard, MM. Cambier et Brochet (1) étudièrent aussi la question. D'après leurs expériences, le système $2AzH^4Cl + 4CH^2O + 0,4HCl$ serait essentiellement formé de

$$\tfrac{2}{3}(CH^2 = AzH.HCl)^3 + \underline{2CH^2O + 0,4HCl};$$

le membre souligné étant nécessaire au maintien du corps instable $(CH^2 = AzH.HCl)^3$; cette opinion était basée sur la teneur en platine du chloroplatinate formé en ajoutant du chlorure de platine audit système, après une heure de contact.

Je suspendis alors mes expériences.

Après l'obtention des données thermochimiques que j'ai signalées plus haut, il m'a semblé qu'il y avait lieu de reprendre ces recherches. J'ai d'abord banni l'emploi du chlorure de platine, excellent précipitant du chlorhydrate d'ammoniaque pouvant entraîner, en même

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 409; 1895.

temps que la base existante, plus d'ammoniaque que de base.

J'ai opéré de la façon suivante : à $6CH^2O$, j'ai opposé un système dissous diversement composé :

1° $4AzH^4Cl + I^n$ dissous dans KI;
2° $4AzH^4I + I^4$ dissous dans l'iodure;
3° $4AzH^4I + HgI^2$ dissous dans l'iodure;
4° $4AzH^4Cl + HgCl^2$ dissous dans le chlorure.

Dans les conditions de dilution où je me suis placé, on est assuré que les précipitants I, HgI^2, $HgCl^2$ n'entraîneront pas de sel ammoniacal puisque leurs combinaisons avec ce sel sont extrêmement solubles; mais, en se combinant à la base qui prendra naissance, ils donneront des précipités que l'on pourra analyser ensuite.

Voici les résultats obtenus :

1° *Action de* $6CH^2O$ *sur* $4AzH^4Cl$ *en présence de* I + KI. — Il se fait progressivement un précipité cristallisé en belles aiguilles vertes qui donne l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.CH^2O.IH.I^4$.
Az pour 100......	6,94; 7,12	6,94

Mais, s'il y a une quantité insuffisante d'iode, on a des résultats différents :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.CH^2O.IH.I^2$.
Az pour 100..........	8,18	8,24
C »	12,32	12,37
H »	2,28	2,20

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,75 = \frac{7}{4}$.

Comme ces expériences reviennent, par suite des phénomènes de double décomposition qui s'effectuent entre

AzH^4Cl et KI, au système $AzH^4I + KCl$, je passe au système suivant.

2° *Action de* $6CH^2O$ *sur* $4AzH^4I + I^4$. — Il se fait de magnifiques aiguilles vert foncé, qui donnent les analyses suivantes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4.CH^2O, HI.I^4$.
Az pour 100.....	6,90; 7,05	6,94
C..............	10,61; 10,43	10,43
H..............	2,10; 2,22	1,86
I (total)........	78,43; 78,91	78,78
I (par $S^2O^3Na^2$).	$\frac{4}{5}$ (78,78)	»

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

3° *Action de* CH^2O *sur* $4AzH^4I + HgI^2$. — Les solutions employées étaient $4AzH^4I + HgI^2$ dans 1lit, d'une part et, d'autre part, des doses d'aldéhyde formique à 30 pour 100, qui ont varié de 4 à 16 CH^2O pour

$$4AzH^4I + HgI^2.$$

Dans tous les cas, il s'est formé un corps contenant la même dose d'iode ou de mercure et ayant sensiblement le même point de fusion.

D'autres expériences ont été faites en ajoutant, soit 2HCl, soit 2HI; elles ont fourni le même précipité cristallisé, jaune, fusible vers 154°, après s'être ramolli vers 130°-135°. Je donne seulement ici l'analyse complète du corps produit avec $6CH^2O$.

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $5(C^6H^{12}Az^4, CH^2O), 6HI, 4HgI^2$.
Az....	8,28; 8,39	8,15
C.....	12,48; 12,46	12,23
H....	» 2,62	2,22
I.....	52,43; 52,08	51,77
Hg....	22,99; 22,79; 23,33	23,29

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

Dans ces expériences, j'ai pesé le précipité formé; son poids, pour une même composition de la liqueur employée, est d'autant plus faible que la dilution est plus grande et presque exactement en sens inverse; pour une même dilution, il croît avec la dose de CH^2O mis en expérience; la présence d'un acide, au contraire, diminue rapidement la dose formée; ces circonstances caractérisent un équilibre avec antagonisme entre l'aldéhyde et l'acide. Pour donner une idée de la dose de base formée, je citerai les résultats suivants :

$6CH^2O + 4AzH^4I + HgI^2$	dans	1600cc	donnent	309,5gr	de précipité.
	»	3000	»	164,3	»
	»	5000	»	97,7	»

alors que

$4CH^2O + 4AzH^4I + HgI^2$	dans	1400	donnent	207,5	de précipité.
$8CH^2O$ »	»	1800	»	350,0	»
$12CH^2O$ »	»	3600	»	324,3	»
$16CH^2O$ »	»	2600	»	453	»

4° *Action* $6CH^2O + 4AzH^4Cl + HgCl^2$. — On a employé :

$$4AzH^4Cl + HgCl^2 = 1000^{cc}.$$
$$CH^2O \text{ (30 pour 100 en vol.)} = 600^{cc}.$$

Au bout d'un jour, il s'était déposé des cristaux lamellaires, blancs, denses, fusibles à 145°, dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $2(C^6H^{12}Az^4, CH^2O), 2HCl, 3HgCl^2$.
Az....	9,00; 9,08	9,14
C....	13,60; 13,82; 13,75	13,70
H....	» 2,87; 2,64	2,44
Cl....	22,62; 22,60; 22,80	23,16
Hg...	49,11; 48,88	48,90

Rapport expérimental moyen des atomes $\frac{C}{Az} = 1,76 = \frac{7}{4}$.

Ce chloromercurate se dissout dans l'eau chaude en dégageant une odeur intense d'aldéhyde formique; par refroidissement de sa solution bouillante, il se dépose de fines aiguilles, légères, soyeuses, qui ont la composition

$$C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2.$$

Pour 100.	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2$.
Az	8,31	8,19
C	10,48	10,52
H	1,88	1,75
Cl	19,31	21,05
Hg	58,15	58,48

Rapport expérimental des atomes $\frac{C}{Az} = 1,47 = \frac{6}{4}$.

Ce chloromercurate paraît se confondre avec le corps $C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2, H^2O$ que j'ai décrit précédemment, sans garantir d'ailleurs l'H^2O. La trop faible dose de Cl vient de ce qu'à l'ébullition, il se forme des oxychlorures, ainsi que je l'ai fait remarquer, de sorte qu'une certaine dose de Cl peut se trouver remplacée par OH. Sa formation s'exprime très simplement :

$$4(C^6H^{12}Az^4, CH^2O)4HCl, 6HgCl^2 + 6H^2O$$
$$= 10CH^2O + 4AzH^4Cl + 3(C^6H^{12}Az^4, 2HgCl^2).$$

Bien avant l'ébullition, on sent l'aldéhyde; si l'on chauffe longtemps, le chloromercurate se détruit à son tour en HgO, CH^2O, et AzH^4Cl. Si l'on saisit ici facilement ce terme intermédiaire, c'est que la décomposition du terme initial fournit du chlorhydrate d'ammoniaque qui en assure la stabilité et en permet la dissolution.

Le résultat remarquable, saillant, de cette étude, qui peut paraître fastidieuse, c'est que, dans tous les cas, on

arrive au rapport $C^7 : Az^4$, c'est-à-dire que la base formée contient plus de carbone que l'hexaméthylène-amine et peut se représenter par $C^6H^{12}Az^4, CH^2O$. Ce n'est d'ailleurs pas une fiction; la présence de l'aldéhyde formique en nature se constate facilement par l'odorat en chauffant les combinaisons mercurielles un peu au-dessus de leur point de fusion.

Il me semble, d'après ces résultats, que l'existence de la base $CH^2 : AzH$, qui exige le rapport $\frac{C}{Az} = 1$, est extrêmement peu probable. Les recherches de MM. Cambier et Brochet devraient être reprises, mais en analysant complètement le chloroplatinate; ils ont d'ailleurs été frappés de ce que leur chloroplatinate dégageait une odeur intense de CH^2O à la calcination, ce qui est incompatible avec la formule $\frac{2}{3}(CH^2 = AzH, HCl)^3 PtCl^4$, qui ne contient pas d'oxygène.

Action du sulfhydrate d'ammoniaque. — Cette action est très différente de celle des autres sels ammoniacaux; je l'ai essayée dans l'espoir d'obtenir la thialdine formique inconnue $(CH^2)^3 S^2 AzH$, que Wohl (¹) avait vainement tenté de préparer. Cet auteur ne retira dans ses essais variés aucun produit cristallisé susceptible d'étude.

Mes recherches conduisent non pas à la thialdine, mais à un composé plus compliqué $(CH^2)^5 Az^2 . S^2$, qui paraît être ici le dérivé normal de la série; en général, il n'existe pas d'hydrogène lié à l'azote dans les combinaisons faites à partir de l'aldéhyde formique. J'ai été conduit à opérer de la façon suivante :

A une solution d'aldéhyde formique commerciale préalablement privée de cuivre par un peu de H^2S et filtrée, puis

(¹) *Berichte*, t. XIX, p. 2344.

étendue de 3 volumes d'eau, on ajoute peu à peu du sulfhydrate d'ammoniaque (obtenu en saturant d'H^2S de l'ammoniaque pure à 22°, puis ajoutant ensuite $\frac{1}{6}$ du volume de l'ammoniaque primitive). Il se produit bientôt un trouble laiteux qui s'organise lentement en cristaux blancs opaques, aiguillés, mous, enduits d'un produit visqueux dont il faut chercher à éviter l'accumulation en recueillant les cristaux de temps en temps. Les portions possédant le plus bel aspect sont alors séchées dans le vide et dissoutes dans le chloroforme bouillant; par le refroidissement il se dépose des cristaux limpides; les eaux-mères abandonnées à l'évaporation spontanée en fournissent encore une nouvelle dose. Une deuxième cristallisation par évaporation spontanée dans le chloroforme fournit finalement de magnifiques cristaux, limpides, réfringents, durs, fusibles à 198° en un liquide incolore qui ne recristallise que très longtemps après le refroidissement. Ce produit se dissout assez bien dans la benzine et le xylène bouillants et en recristallise par le refroidissement, mais il est à peine soluble dans l'alcool et l'éther qui le précipitent de sa solution chloroformique; il est insoluble dans l'eau. Sa composition répond à la formule

$$C^5H^{10}Az^2S^2 = (CH^2)^5 \left\{ \begin{matrix} Az^{2VI} \\ S^{2IV} \end{matrix} \right. ,$$

ce qui en fait un isomère de la carbothialdine ordinaire et de la méthylformo-carbothialdine.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^{10}Az^2S^2$.
C pour 100..........	36,72	37,03
H..................	6,51	6,17
Az.................	16,96	17,28
S..................	39,13	39,50

La cryoscopie en solution acétique (fus. 16°, 24) a donné les résultats suivants :

Substance pour 100........	$2^{gr},281$
Abaissement...............	0°, 57
Poids moléculaire	156,1 au lieu de 162

Ce corps prend naissance en vertu de l'équation :

$$5\,CH^2O + 2\,AzH^4SH = (CH^2)^5\,S^2Az^2 + 5\,H^2O.$$

Comme le dosage du soufre se fait au moyen de la bombe, j'ai profité de cette circonstance pour mesurer la chaleur de formation de cette substance. J'ai trouvé pour un gramme :

$6858^{cal},1$; $6842^{cal},5$; $6862^{cal},0$; $6848^{cal},7$; Moyenne : $6852^{cal},82$

soit par molécule :

Chaleur de combustion à volume constant... $1110^{Cal},15$

Le mode de combustion étant le suivant

$$C^5H^{10}Az^2S^2 \text{ sol.} + 10,5\,O^2 = 5\,CO^2 + 5\,H^2O \text{ liq.} + 2SO^3 \text{ diss.} + Az^2,$$

on en déduit :

Chaleur de combustion à pression constante.........	$1112^{cal},7$
Chaleur de formation par les éléments..............	$-14^{Cal},2$

et pour la chaleur dégagée dans la réaction génératrice

$$5\,CH^2O \text{ diss.} + 2\,AzH^4SH \text{ diss.}$$
$$= C^5H^{10}Az^2S^2 \text{ sol.} + 5\,H^2O \text{ liq.} \ldots\ldots\ldots + 2 \times 27^{Cal},6$$

On peut appeler momentanément ce corps *pentaméthylène-diamine-disulfine* $(CH^2)^5 \left\{ \begin{matrix} Az^2 \\ S^2 \end{matrix} \right.$.

Action des acides minéraux. — Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique légèrement dilués le dis-

solvent à chaud et à froid, mais la dissolution est bientôt suivie de la formation de fines aiguilles de $(CH^2S)^3$ fusible à 216°; il se fait en même temps un sel ammoniacal et de l'aldéhyde formique; si l'on opère en présence d'alcool, l'aldéhyde disparaît sous forme de son éther

$$CH^2(OC^2H^5)^2.$$

La réaction ne donne aucune trace de H^2S quand on la fait avec le concours de l'alcool; dans les deux cas, elle est presque quantitative, suivant l'équation

$$(CH^2)^5S^2Az^2 + 2HCl + 3H^2O = 3CH^2O + 2AzH^4Cl + \tfrac{2}{3}(CH^2S)^3.$$

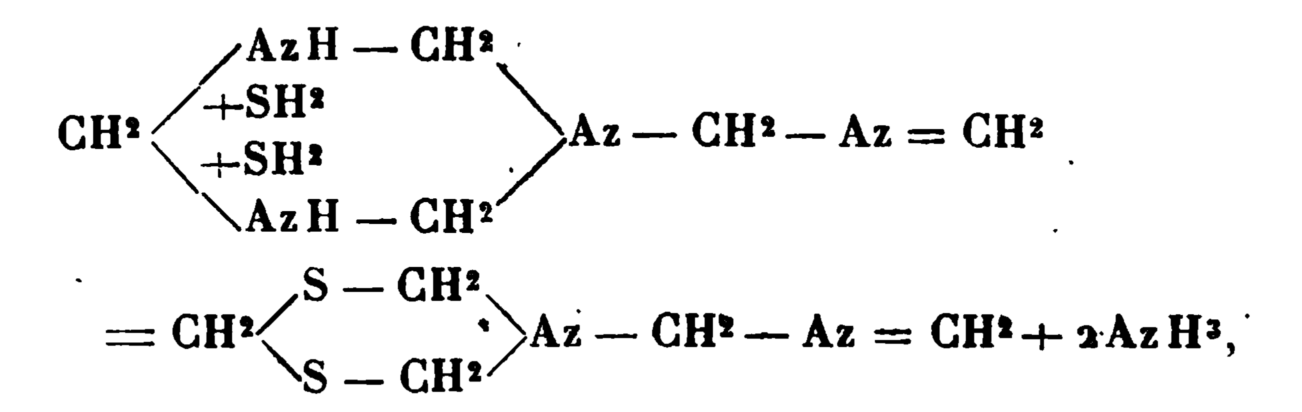
Action de l'acide acétique. — Si l'on fait agir l'acide acétique sur une solution chloroformique de pentaméthylène-diamine-disulfine au point d'ébullition du mélange, on obtient d'abord quelques cristaux fusibles à 126° environ; la solution filtrée, additionnée d'alcool donne ensuite un corps cristallisé plus abondant fusible à 176° que je ne fais qu'indiquer; l'analyse en a cependant été faite complètement : elle conduit à la formule $(CH^2)^9\left\{\begin{matrix}Az^{2\,VI}\\ S^{6\,XII}\end{matrix}\right.$.

J'attribue à la substance (fus. à 176°) un haut intérêt, car on l'obtient assez facilement par l'action de H^2S sur une solution chloroformique et acétique d'hexaméthylèneamine. Sa formation a été évidemment précédée de celle de $(CH^2)^5Az^2S^2$, de sorte que ce corps peut être considéré comme dérivé de $(CH^2)^6Az^4$. Le mécanisme suivant exprime cette relation :

$$(CH^2)^6Az^4 + H^2O = \underbrace{(CH^2)^5\left\{\begin{matrix}Az^2\\ (AzH)^2\end{matrix}\right.}_{\text{Pentaméthylène tétramine.}} + CH^2O.$$

$$(CH^2)^5\left\{\begin{matrix}Az^2\\ (AzH)^2\end{matrix}\right. + 2H^2S = (CH^2)^5\left\{\begin{matrix}Az^2\\ S^2\end{matrix}\right. + 2AzH^3.$$

L'hydratation est suivie de la formation normale des thialdines, laquelle consiste dans le remplacement de 2AzH ou 2AzR par S. La formule que j'ai indiquée au Chapitre précédent pour la pentaméthylènetétramine permet très facilement l'expression de cette substitution :



La nouvelle substance contient le noyau des thialdines dont son mode de préparation la rapproche.

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l} S - CH^2 \\ S - CH^2 \end{array}\right\rangle Az - R.$$

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XV (7e SÉRIE).

Pages.

7me SÉRIE. D CEMBRE 1898.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, FRIEDEL,
MASCART, MOISSAN.

SEPTIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1898. — T. XV.

PARIS,
MASSON ET CIE, EDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120.

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

Ce Recueil paraît chaque mois.

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *septième Série* a commencé avec l'année 1894.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris	30 fr.
France et Algérie	34
Union postale	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

PRIX DES COLLECTIONS.

1re Série (1789-1815), 2e Série (1816-1840) (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*	310
6e Serie (1884-1893) (*Table en préparation*)	300

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, quelques exemplaires de la QUATRIÈME et de la CINQUIÈME SÉRIE prises ensemble au prix de **quatre cents francs**, Tables comprises (au lieu de 618, achetées séparément).

« IL N'EST VENDU SÉPARÉMENT AUCUN VOLUME OU ANNÉE DES SÉRIES ANTÉRIEURES A LA SIXIÈME. » La sixième série continue à être vendue par années séparées, au prix de 30 francs par année.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série, 2 volumes	15 fr.
4e Série, 1 volume	8
5e Série, 1 volume	10

La Table de la sixième Série est en préparation.

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1898.

Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, 55.